

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

**Da ordem à desordem:
uma visão da ciência dos materiais computacional**

Caetano Rodrigues Miranda

Orientador: Prof. Dr. Alex Antonelli

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alex Antonelli (orientador) – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva – IF/USP

Prof. Dr. Eduardo Miranda – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Adalberto Fazzio – IF/USP

Campinas – SP

2003

Ao Alex por ter me dado “bússola, compasso e régua”;

à Unicamp, a nau;

à Patricinha, refúgio;

e a Painho e Mainha, porto seguro;

Agradecimentos

O tempo de um doutoramento é relativamente longo para que uma única página, seja possível exprimir, a gratidão a todos que contribuíram para este trabalho. Existe sempre o perigo de esquecermos alguém muito importante, mas gostaria de ressaltar alguns:

Ao Prof. **Alex Antonelli**, que mereceria várias páginas de agradecimentos. Foram quase dez anos em que aprendi desde do básico ao estado da arte em Física Computacional. Graças ao seu vasto conhecimento e acessibilidade, tive a oportunidade de explorar os mais diversos fenômenos e pôr as mãos nas mais diversas técnicas. ETERNO AGRADECIMENTO.

Aos Profs. **Adalberto Fazzio** e **“Zé” Roque** na USP por tantas dicas e ajuda. A **Shila, Gustavo** e **Walter** (USP), o **Venê** (UFF), pelos inúmeros papos e discussões. Ao Prof. **Ricardo W. Nunes** (UFMG), pela oportunidade única de explorar o fascinante mundo das discordâncias. Ao M. Veríssimo (UFSCar), que dividiu comigo muitas jornadas. Ao Dr. **Maurice de Koning**, sempre disposto a me socorrer. Da casa, os Profs. **Edison Zacarias, Eduardo Miranda** e **Silvio Vitiello** pelas discussões e é claro ao Prof. **Luiz Oliveira** que me deu as primeiras aulas tanto na Graduação quanto na Pós, além de auxiliar com a **Fundação Oliveira**, a qual sou bastante grato.

Imenso foi o prazer de ministrar F-129 para turmas de Eng. Elétrica e Computação 2000. Foi bastante divertido !

THANK YOU VERY MUCH INDEED for Prof. **Emilio Artacho** that welcome me in University of Cambridge and reveal me some secrets about *Ab initio* simulations. As well, for his group that provides a very exciting environment. Thanks for **William** and **Peter** that really make my life easier in Hazelwood Close 96. **Marivi, Miguel & Emilio**, Yo agradezco mucho su ayuda.

Grande é minha dívida junto a **FAPESP**, que nos apoiou financeiramente durante todo o doutoramento, permitindo usufruir as melhores condições possíveis. Inclusive pela **Charlotte**, que tanto maltratei brincando com os, não tão bem sucedidos, “experimentos computacionais”. Tive também, graças a **FAEP-Unicamp, Fundação Miranda, ICTP** e o governo italiano, a oportunidade de levar alguns trabalhos aqui contidos, a diversos congressos nacionais e internacionais. Ao **CENAPAD-SP** e **Fundação Luiz Oliveira** pelos recursos computacionais.

Ao Prof. José Jerônimo de Moraes (UEFS) por me ajudar na escolha e grafia do termo Supra-ordem e ao Prof. Iderval Miranda pela paciência na correção do original.

Obviamente existem aqueles que “atuam” nos “bastidores” e que sem os quais nada disso seria possível: **PATRICINHA, Painho & Mainha; Matuca & Carol**, os quais carrego sempre em meu pensamento.

Também a galera da Sala de Estudos do Departamento, que transformam a rotina do dia-dia em muitas risadas e aprendizado.

E decerto agradeço aos (às) inúmeros (as) amigos (as) que tive o enorme prazer de conviver na Unicamp e fora dela. A página termina, mas meu Muito Obrigado não.

Apoio

CAPES

FAPESP

FAEP - UNICAMP

CENAPAD-SP

FUNDAÇÃO LUIZ OLIVEIRA

Este projeto foi financiado pela FAPESP processo 99/00698-9.

Lista de publicações

- **Temperature effects on dislocation core energies in silicon and germanium**
Caetano R. Miranda, Ricardo W. Nunes e A. Antonelli
Physical Review B **67**, 235201 (2003)
- **Thermodynamics of supercooled liquid silicon and its glass transition**
Caetano R. Miranda e A. Antonelli
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 754 - CC5.10.1 - Materials Research Society
- **Thermal effects on dislocation in semiconductors**
Caetano R. Miranda, A. Antonelli e Ricardo W. Nunes
Proceedings da 26th International Conference on the Physics of Semiconductors
Edinburgh - 2002
- **Thermodynamics and Structural Properties of group-IV Clathrates:
A computer simulation study**
Caetano R. Miranda e A. Antonelli
Proceedings da 26th International Conference on the Physics of Semiconductors
Edinburgh – 2002
- **Is molten silicon a glass-forming liquid ?**
Caetano R. Miranda e A. Antonelli
Submetido a Physical Review Letters
- **Vacancies in amorphous silicon: a first principles study**
Caetano R. Miranda, A. Antonelli, A. J. Roque da Silva e A. Fazzio
Submetido ao Journal of Non-Crystalline Solids.
- **Metastable stacking-fault in diamond: a new model for an old problem**
Caetano R. Miranda, A. Antonelli, R.W. Nunes e J. M. Soler
Em preparação
- **Thermodynamic properties of expanded phases of IV-group.**
Caetano R. Miranda e A. Antonelli
Em preparação
- **Thermodynamic of Materials through first-principles molecular dynamics and the
Reversible-Scaling method**
Caetano R. Miranda, A. Antonelli e E. Artacho
Em preparação

Sumário

Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv

1. Introdução.....1

1.1 Do tema.....	2
1.2 Da ordem e desordem	2
1.3 Da metodologia.....	5
1.4 Da organização.....	7

2. Ciência dos materiais computacional.....10

2.1 Introdução.....	11
2.2 Cálculos de primeiros princípios.....	12
2.3 Potenciais Interatômicos.....	20
2.3.1 Potencial Stülinger-Weber.....	21
2.3.2 Potencial Tersoff	22
2.3.2 Potencial EDIP.....	25
2.4 Método de Monte Carlo.....	29
2.4.1 Algoritmo de Metropolis.....	30
2.4.2 Monte Carlo no ensemble isotérmico-isobárico.....	33
2.4.2 “Truques” Computacionais.....	34

3. Extraíndo informações.....36

3.1 Introdução.....	37
3.2 Propriedades Estruturais.....	38
2.3.1 Função distribuição radial.....	38
2.3.1 Fator de Estrutura.....	42

2.3.1 Função distribuição angular.....	43
2.3.1 Estatística de anéis.....	44
3.3 Propriedades Vibracionais.....	47
3.3.1 Autocorrelação das velocidades.....	47
3.3.2 Matriz dinâmica.....	50
3.4 Propriedades termodinâmicas.....	51
3.4.1 Aproximação Harmônica (<i>Quasi-harmonic</i> e <i>local harmonic</i>).....	53
3.4.2 Integração Termodinâmica (<i>Thermodynamic Integration</i>).....	54
3.4.3 Ligação Adiabática (<i>Adiabatic Switching</i>).....	55
3.4.4 Escalonamento reversível (<i>Reversible-scaling method</i>).....	59
3.4.5 Termodinâmica <i>ab initio</i>	62
4. Elementos de ordem na desordem.....	69
4.1 Introdução.....	70
4.2 Geração de estruturas desordenadas.....	73
4.2.1 Preparação de sólidos amorfos.....	73
4.2.1a Experimental.....	73
4.2.1b Computacional.....	75
4.3 Propriedades estruturais.....	82
4.3.1 Propriedades estruturais do a-Si obtido por MC-EDIP.....	82
4.3.1a Efeito de tamanho.....	83
4.3.1b Efeito da Pressão.....	86
4.3.1c Efeito da taxa de resfriamento.....	89
4.3.2 Propriedades Estruturais do a-Si obtido por WWW.....	93
4.3.3 Propriedades Estruturais do l-Si obtido por MC-EDIP.....	98
4.4 Propriedades termodinâmicas.....	101
4.4.1 Transições de Fase.....	107
4.4.2 Transição Vítreas.....	115

5. Supra-ordem: Clatratos.....	128
5.1 Introdução.....	129
5.2 Metodologia.....	132
5.3 Propriedades Estáticas.....	133
5.4 Propriedades Termodinâmicas.....	136
5.5 Propriedades Estruturais.....	142
5.5.1 Si ₃₄	142
5.5.2 Si ₄₆	144
5.6 Termodinâmica e estrutura dos clatratos de Germânio e Carbono	146
5.7 Discussão.....	155
 6. Elementos de desordem na ordem:	
defeitos pontuais – vacâncias.....	157
6.1 Introdução.....	158
6.2 Vacâncias na estrutura do diamante.....	159
6.3 Vacâncias em clatratos.....	163
6.4 Vacâncias em amorfos.....	164
6.4.1 Metodologia.....	165
6.4.2 Resultados.....	166
6.4.2a Caso 1 – Reconstrução total.....	173
6.4.2b Caso 2 – Reconstrução parcial.....	176
6.4.2c Caso 3 – Vacâncias “estáveis”.....	177
 7. Elementos de desordem na ordem:	
discordâncias em silício e germânio	180
7.1 Introdução.....	181
7.2 Potenciais Interatômicos.....	186
7.3 Metodologia	187

7.4 Resultados e discussão.....	193
7.4.1 Entalpia a 0 K.....	193
7.4.1 Energia Livre	195
8. Elementos de desordem na ordem:	
defeitos planares no diamante.....	202
8.1 Introdução.....	203
8.2 Metodologia	207
8.3 Resultados	210
8.4 Plaquetas em diamante.....	216
8.4.1 Propriedades Físicas das Plaquetas.....	216
8.4.2 Novo Modelo.....	219
9. Conclusões e Perspectivas.....	225
9.1 Conclusões	226
9.1.1 Dimensões.....	226
9.1.2 Métodos Computacionais	
(modelagem e descrição das propriedades físicas).....	229
9.1.3 Ordem & desordem.....	233
9.2 Perspectivas.....	234
9.2.1 Metodologia.....	235
9.2.2 Elementos de ordem na desordem.....	235
9.2.3 Supra-ordem.....	236
9.2.4 Elementos de desordem na ordem: defeitos pontuais.....	237
9.2.5 Elementos de desordem na ordem: defeitos lineares	237
9.2.6 Elementos de desordem na ordem: defeitos planares	238
9.3 Considerações Finais	239
Apêndice 1.....	241
Referências.....	245

Resumo

Os conceitos de ordem e desordem em materiais foram explorados sob a ótica de simulações computacionais. O objetivo foi mostrar que, a partir de simulações computacionais, é possível modelar, caracterizar e prever as propriedades e processos relacionados à ordem & desordem em materiais nas suas várias dimensões. A modelagem computacional se deu através de duas metodologias: cálculos de primeiros princípios e potenciais empíricos utilizando o método de Monte Carlo. Tendo como paradigma de ordem perfeita os semicondutores na estrutura do diamante, abordamos tanto os elementos de ordem na desordem, quanto os de desordem na ordem, além de introduzirmos o conceito de supra-ordem. Em relação aos elementos de ordem na desordem, abordamos quantitativamente o problema da transição vítrea no Si e das propriedades do Si amorfo. A respeito da supra-ordem, as propriedades termodinâmicas, estruturais e energéticas dos Clatratos tipos I e II do Si, Ge e C foram determinadas. Pela primeira vez determinou-se os pontos de fusão desses sistemas para o Si: Si₃₄ (1522 K) e Si₄₆ (1482 K). Os estudos da energia livre a partir do método *Reversible Scaling* permitiram uma determinação acurada do diagrama de fases do Si e demonstrando a importância dos efeitos anarmônicos. Sobre os elementos de desordem na ordem, estudamos defeitos pontuais, lineares e planares. Em relação aos pontuais, estudamos as vacâncias em semicondutores nas estruturas do diamante, clatratos e amorfos. Em particular para os amorfos, investigamos os efeitos da relaxação estrutural sobre as propriedades eletrônicas através de cálculos *ab initio*. Um comportamento bastante rico foi observado, desde aniquilação da vacância à criação de defeitos “estáveis”. Para os sítios estudados, os estados profundos do *gap* desaparecem com a relaxação atômica. A respeito dos defeitos lineares, abordamos o problema das diferenças de energias livres entre duas estruturas candidatas a caroço na discordância parcial de 90°: *Single Period* (SP) e *Double Period* (DP). Os resultados indicam que a diferença média da energia livre entre as reconstruções, aumenta com o aumento da temperatura, tanto para o Si quanto Ge. Tornando a estrutura DP ainda mais dominante em relação a SP em altas temperaturas. Finalmente, estudamos os defeitos planares em Carbono na estrutura do diamante simulando o processo de cisalhamento. Sugerimos um novo modelo para os defeitos conhecidos como plaquetas e demonstramos que esse modelo satisfaz às propriedades experimentais conhecidas.

Abstract

Concepts of order and disorder in materials are explored from the point of view of computer simulations. Our main aim is to illustrate that is possible to model, characterize and predict the properties and processes related to order-disorder in materials in several degrees. Computational modeling has been performed by using first principles calculations and Monte Carlo method with empirical potentials. Semiconductors in the diamond structure have been defined as the ideal ordered system. According to the present view, we have studied the symptoms of order in disordered systems and the symptoms of disorder in ordered systems, as well; we have introduced the concept of supra-order. About order in disorder, we have investigated the glass transition in Si and the properties of amorphous Si (a-Si) have been determinated. For the supra-order degree, the thermodynamics and structural properties of group-IV Clathrates have been studied. The melting point was estimated to be 1482 K for Si_{46} and 1522 K for Si_{34} . The thermodynamic properties of Si phases as functions of temperature have been studied by using the Reversible Scaling Method in the Monte Carlo approach. We present a quantitative phase diagram of Silicon and we show that the anharmonic effects play an important role. On disorder in the order end, we have investigated point, linear and planar defects in materials. We have studied vacancies in diamond, clathrates and amorphous structures of semiconductors. In particular, for vacancies a-Si, a very rich behavior has been observed from the complete rearrangement of the atoms in order to preserve the tetrahedral structure to the creation of stable vacancies. We have also investigated the effects of structural relaxation of the electronic properties. From the electronic structure point of view, deep gap levels disappear after the structural relaxations in vacancies in a-Si. We have studied the differences of free energy between the single period and the double period core reconstructions of the 90° partial dislocation in silicon and germanium as functions of temperature. Our results indicate that the average differences of free energy increase with temperature for both, Si and Ge, making the double period reconstruction even more dominant in high temperatures. Finally, we have simulated the shear process in Carbon diamond. We propose a new model for platelets in diamond that is in agreement with all experimental data available

Introdução

"A ordem é o prazer da razão, mas a desordem é a delícia da imaginação"

*André Malraux (1901-1976).
Escritor e político francês.*

Introduziremos os conceitos de ordem e desordem em materiais. Em particular, apresentaremos o tema e os objetivos da tese: a descrição dos fenômenos de ordem & desordem nos materiais a partir de simulações computacionais. Apontaremos uma justificativa à metodologia utilizada e por fim, um roteiro da Tese.

1.1 Do tema

O tema desta tese é a exploração dos conceitos de ordem e desordem em materiais sob a ótica de simulações computacionais. Inicialmente, devemos explicar o que consideramos como ordem e desordem em materiais e delimitar quais as partes que irão compor a nossa investigação. Em seguida, devemos expor, situar e justificar a metodologia utilizada neste estudo (simulações computacionais).

Sob esse ângulo, esta tese objetiva mostrar que, a partir de simulações computacionais, é possível modelar, caracterizar e prever as propriedades e processos relacionados à ordem & desordem em materiais nas suas várias dimensões; seja do objeto seja do instrumento de estudo. Em defesa da tese, abordaremos problemas universais e particulares no campo da física da matéria condensada, utilizando métodos computacionais como ferramenta.

1.2 Da ordem e desordem

Observemos, pois, as figuras abaixo:



a



b

FIGURA 1.1 – Conceitos primitivos de ordem (a) e desordem (b) em arquitetura.

A FIG. 1.1a proporciona-nos uma sensação de ordem, simetria e organização, em contraposição à FIG. 1.1b, onde a idéia de desordem e assimetria surge. Seja em arquitetura, arte, ciência; seja na própria natureza, a idéia de ordem vem atraindo a atenção e admiração da humanidade desde os tempos mais remotos. Apesar de ser um conceito primitivo e intuitivo, quantificar e entender a ordem tem-nos desafiado desde Aristóteles [1-2] até os dias atuais [3]. Mas teria esse primitivo conceito de ordem - desordem alguma função além do nosso simples deleite sensorial?

A resposta é um estrondoso “SIM”. Em particular, na ciência dos materiais, onde as propriedades dos materiais estão intimamente ligadas a quão ordenada ou desordenada, em nível microscópico, é sua arquitetura atômica. Devemos agora, esclarecer o que consideraremos como ordem e desordem em materiais.

Em *Models of Disorder* [4], Ziman procura descrever os diversos modelos de desordem encontrados em Física da Matéria Condensada: topológica, macromolecular, magnética, do contínuo, correlações de ordem de curto alcance e finalmente a ordem de longo alcance. Nosso trabalho restringe-se a estudar a desordem topológica. Ou seja, estaremos interessados em explorar a desordem associada às imperfeições nas estruturas atômicas dos materiais.

A dicotomia ordem – desordem, no sentido em que a trataremos, é análoga à investigação da relação entre a entalpia e entropia nos sistemas, portanto uma exploração de suas energias livres [5-6]. Assume-se que, nos sistemas idealmente ordenados, a entalpia é o termo dominante. Entretanto, de acordo com a segunda lei da Termodinâmica, a evolução dos sistemas leva a estados de desordem, ou ao aumento da entropia. Em particular, quando a temperatura é aumentada [7].

Desse modo, investigar a ordem-desordem é equivalente a investigarmos as energias livres e a energética dos sistemas, ou o balanço (*batalha*) entre entalpia e entropia. Aqui não trataremos apenas da Termodinâmica envolvendo ordem-desordem, mas também das conseqüências da desordem sobre as demais propriedades físicas: estruturais e eletrônicas.

Vamos tentar clarificar o conceito de desordem topológica. Para distinguirmos desordem da ordem, devemos, pois, ter uma referência para um sistema perfeitamente ordenado. Neste ponto, encontramos os sistemas idealmente ordenados do ponto de vista estrutural, denominados sólidos cristalinos (cristais). Esses sistemas contêm uma perfeita ordem estrutural, uma vez que podemos realizar a repetição rigorosa de um certo arranjo atômico (célula unitária) [8-9]. Aqui estamos tratando de um ordenamento ideal, onde os

átomos e moléculas (mais especificamente seus núcleos) encontram-se em posições fixas no espaço¹. Entretanto, com o aumento da temperatura, os átomos movimentam-se em torno de suas posições de equilíbrio. Nesse contexto e no regime de pequenos deslocamentos, tais sistemas ainda serão considerados como sólidos cristalinos.

Existe uma grande diversidade de arranjos e estruturas cristalinas possíveis. Sendo que, para uma mesma espécie química, diferenças entre as estruturas cristalinas podem levar a propriedades físicas e químicas completamente diferentes [8]. Apesar dessa diversidade, a regularidade das posições atômicas leva a uma ordem de longo alcance, permitindo então utilizar o Teorema de Bloch [9]. Este simplifica bastante o problema e nos leva a um tratamento matemático unificado, sendo pois, responsável pelo grande sucesso da Teoria Cristalina em determinar as propriedades físicas dos cristais.

No outro extremo, a da completa desordem estrutural, temos o gás ideal. Nele, não há qualquer interação entre as partículas do sistema e portanto nenhuma correlação estrutural. Apesar disso, podemos realizar um tratamento do gás ideal através da Mecânica Estatística, e dessa maneira determinar, inclusive analiticamente, as propriedades físicas desses sistemas [7].

Entretanto, entre os dois extremos absolutos de ordem e desordem estrutural, é possível observar elementos de ordem na desordem. Como é o caso dos líquidos e amorfos que, apesar de não possuírem ordem de longo alcance, caracterizam-se por uma ordem estrutural local. Da mesma maneira, podemos verificar sintomas de desordem na ordem. Nesse caso, a desordem pode se manifestar em diferentes níveis e dimensões. Desde defeitos tridimensionais, planares, lineares, até defeitos pontuais.

Diferentemente dos cristais e gás ideal, que podemos especificar exatamente os sistemas, o estudo dos elementos de ordem na desordem e da desordem na ordem carece de um método sistemático para sua caracterização topológica, de modo tal, que seja possível determinar diretamente suas propriedades físicas.

Existe, então, um forte interesse em propor modelos teóricos que tratem sistemas topologicamente desordenados. Mas uma elucidação teórica unificada para esses problemas ainda não existe e nem a indicativa de que um modelo unificado poderia ser obtido em curto prazo. Nesse sentido, esta tese buscará mostrar a importância de simulações computacionais na tentativa de tratar, de maneira unificada e em diversos níveis, os sistemas topologicamente desordenados, a partir da:

¹ Sem considerarmos as vibrações devido à energia de ponto zero.

1. construção de modelos ;
2. caracterização desses modelos; e
3. determinação de suas propriedades físicas.

Neste trabalho, consideraremos, como ordem ideal de referência, os semicondutores (Si, Ge e C) com estrutura do diamante. A partir dessa referência, exploraremos tanto os elementos de ordem em desordem, quanto os de desordem na ordem em suas diferentes dimensões.

1.3 Da metodologia

Voltemos agora nossas atenções à metodologia que será utilizada para explorarmos a ordem e desordem nos materiais: simulações computacionais. Neste ponto, uma segunda questão surge. Seriam as simulações computacionais capazes de nos ajudar na descrição do efeito de ordem e desordem em suas várias dimensões nos materiais?

Para responder a essa pergunta, vamos tentar compreender qual o papel das simulações computacionais na tentativa de descrição da natureza, em correlação com a perspectiva das tradicionais metodologias científicas: Teoria e Experimento.

Com o avanço da velocidade, memória e novas formas de processamento dos computadores, as simulações computacionais vêm se tornando um instrumento importante no estudo da Natureza (ver FIG. 1.2). Com as simulações computacionais podemos modelar diretamente fenômenos físicos, bem como testar modelos teóricos já existentes. Além do mais, as simulações permitem atacar problemas cujas soluções analíticas, ou são bastante complexas, ou ainda inexistentes.

Em relação aos experimentos, as simulações podem fornecer uma comparação direta com resultados experimentais e ajudar, não apenas a entender e interpretar os experimentos, mas explorar regiões experimentalmente não-acessíveis ou cujos experimentos são relativamente dispendiosos (como, por exemplo, a Física de altas pressões).

Graças ao constante aumento da capacidade computacional, modelos cada vez mais sofisticados podem ser simulados e levar a novas interpretações e ao melhor

entendimento da Natureza. Em particular, uma área que poderá beneficiar-se bastante com esse avanço é a ciência dos materiais [10].

Nos últimos anos, a ciência dos materiais computacional (CMC) vem se consolidando como uma disciplina independente e em franco desenvolvimento [11-12]. Esse sucesso deve-se, em particular, à capacidade de podermos tratar os materiais em diferentes detalhes e escalas de tempo-espço. Com a CMC, é possível explorar desde sistemas macroscópicos, a partir de métodos do contínuo, a uma modelagem mesoscópica, passando a simulações atomísticas e, finalmente, utilizar métodos de primeiros princípios, onde as interações eletrônicas são diretamente consideradas.

Esse caráter multiescalar permite explorar dezenas de ordens de grandeza seja temporal seja espacial (ver FIG. 1.3), levando a um fascinante aspecto multidisciplinar com interações com a Física, Química, Biologia, Engenharias e Ciências da Terra [10-13].

Dessa maneira, vê-se que a CMC é uma candidata ideal para explorarmos os conceitos e processos de Ordem & Desordem (O&D) nos materiais. No entanto, aqui estaremos restritos a uma abordagem microscópica, estudando os materiais do ponto de vista atômico e/ou eletrônico (representado pelas caixas Simulações Atomística e Mecânica Quântica na FIG. 1.3). Sendo assim, as interações atômicas e eletrônicas serão explicitamente consideradas e em escala nanométrica.

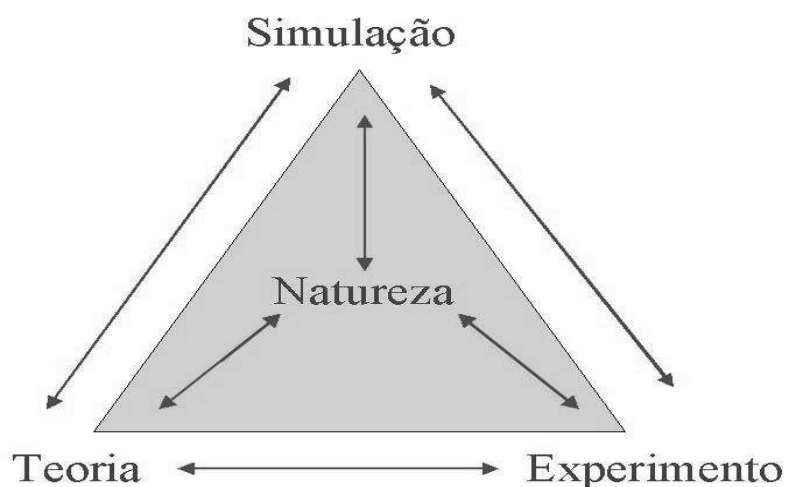


FIGURA 1.2 – Representação esquemática das relações entre teoria, experimento e simulações computacionais na descrição da Natureza.

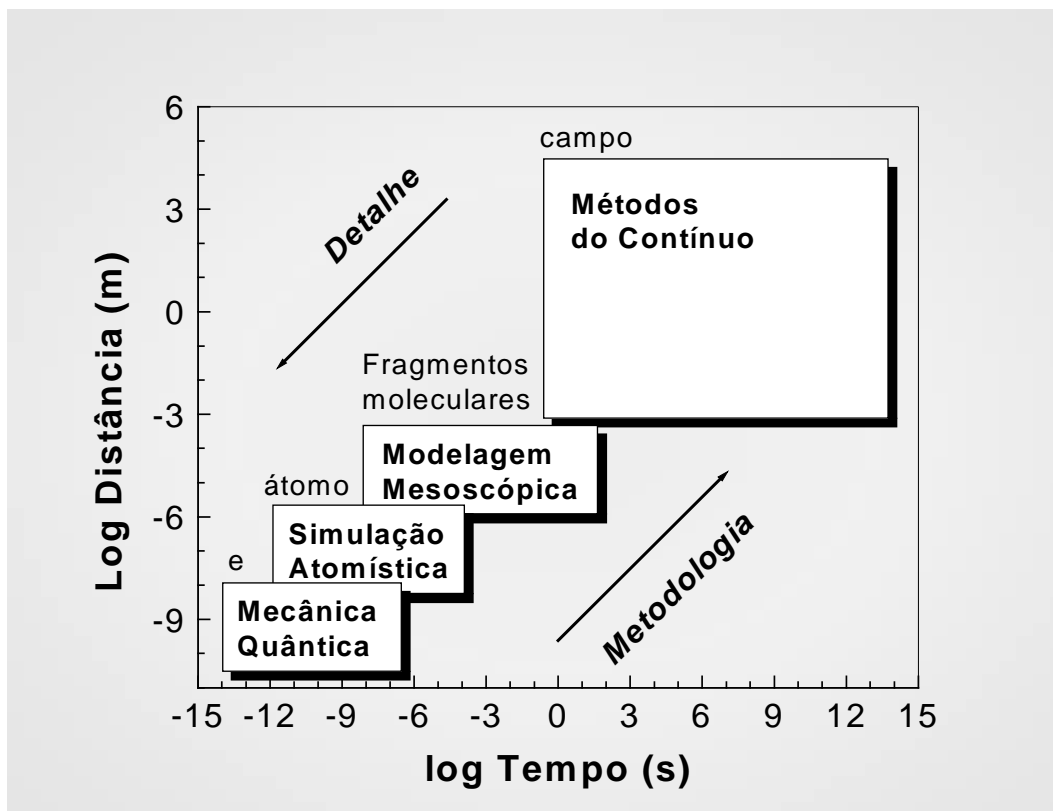


FIGURA 1.3 – Diagrama representando os diversos métodos computacionais disponíveis em função das escalas temporais e espaciais.

1.4 Da organização

A organização desta Tese seguirá o seguinte roteiro. Inicialmente no Capítulo 2 serão discutidos os fundamentos, as teorias e as aproximações das metodologias utilizadas neste estudo a partir da ciência computacional dos materiais.

A modelagem computacional dos materiais baseia-se na descrição das ligações e interações atômicas. Essa modelagem será apresentada em duas alternativas: a mecânica quântica, a partir da utilização de cálculos de primeiros princípios e a utilização de potenciais empíricos, funções parametrizadas para descrever a energia do sistema em função das distâncias interatômicas. Convém comentar que um tratamento de primeiros princípios é por si altamente desejável, mas sua utilização ainda é limitada a situações onde podemos utilizar até poucas centenas de átomos. Sendo que a utilização de potenciais

empíricos surge como uma alternativa para se explorar situações onde mais átomos são necessários, mas obviamente perdendo-se em acurácia e detalhe (em particular nas propriedades eletrônicas).

Em seguida, no Capítulo 3 descreveremos com alguns detalhes de como é possível extrair informações relacionadas às propriedades dos materiais mediante simulações computacionais. Utilizando como paradigma os semicondutores na estrutura do diamante (Silício e Carbono), as propriedades estruturais, dinâmicas, termodinâmicas e eletrônicas serão definidas, descritas, apresentadas e discutidas sob o ponto de vista da Física Computacional.

Nesse ponto, já tendo delimitadas as partes de nossa investigação, justificada e fundamentada a metodologia utilizada, iremos gradualmente explorar o conceito de ordem & desordem nos materiais. Iniciaremos a partir do caso das estruturas desordenadas, ou elementos de ordem na desordem. No capítulo 4, discutiremos como através de simulações computacionais podemos gerar estruturas desordenadas, realizar sua caracterização e finalmente estudar alguns aspectos (transições vítrea e líquido-amorfo) que experimentalmente são ainda inacessíveis ou bastante complexos.

No capítulo 5, trataremos do conceito de Supra-ordem, onde apesar de termos sistemas cristalinos, estes são de tal complexidade que mesmo a utilização de tratamentos simplificados é deveras difícil. Em particular, trataremos da classe de sistemas conhecida como Clatratos. Existe um considerável interesse por esses sistemas devido as suas peculiares propriedades físicas. O estudo dos clatratos nos revelará que, através de simulações computacionais, podemos não apenas inferir as propriedades físicas de novos materiais, mas sugerir rotas de síntese para materiais ainda não existentes.

A partir do capítulo 6, caminharemos em uma outra direção: dos elementos de desordem na ordem. Ou seja, a discussão dos defeitos na estrutura cristalina. Como um primeiro tópico, começaremos por defeitos de dimensão nula através da exploração dos defeitos pontuais no cristal, clatratos e amorfos de Si, Ge e C. Esses defeitos pontuais, aqui as vacâncias, serão tratados a partir da metodologia de primeiros princípios e revelarão uma rica variedade de fenômenos, em especial para as vacâncias no Si amorfo.

Seguindo em complexidade, no capítulo 7, serão tratados os defeitos lineares, ou as discordâncias em semicondutores. Através deste estudo, mostraremos como as simulações computacionais podem ser úteis na seleção e teste de modelos físicos. Trataremos da discussão da energia livre entre duas estruturas candidatas para o caroço de discordâncias

parciais de 90° em Si e Ge: *Single Period* e *Double Period*. Sendo que experimentalmente ainda não existe nenhuma indicação que revele qual estrutura seria a mais adequada.

Finalmente, como última aplicação, apresentaremos, no Capítulo 8, uma proposta de modelo para a estrutura das plaquetas em diamante, através de um estudo *ab initio*. Este é um problema bastante antigo na Física dos diamantes. Nosso modelo, que em princípio satisfaz a todos os requisitos experimentais, surge como uma solução alternativa bastante interessante para solucionar esse velho problema. Desse modo, vê-se a possibilidade de, através de simulações computacionais, propormos modelos e podermos compará-los diretamente com a realidade.

Por fim, no Capítulo 9, faremos uma discussão geral e em perspectiva dos diferentes assuntos, fenômenos e metodologias que tratamos no estudo da O&D em materiais. Em especial, serão comentados alguns possíveis estudos que complementariam este trabalho e futuros projetos a serem explorados. É incluído ao corpo da tese um apêndice para esclarecer um tópico de caráter mais técnico.



2. Ciência dos materiais computacional

2.1 Introdução

É de longa data a investigação das propriedades e processos relacionados aos materiais [10-11]. Entretanto, apenas no início do séc. XX é que se iniciou o estudo sistemático dos materiais sob o ponto de vista atomístico, devido, no caso, aos primeiros estudos de difração por Raios X em cristais. Em princípio, a compreensão da estrutura atômica levaria à determinação e predição das propriedades dos materiais [8].

Essa visão determinística logo encontrou dificuldades, dada a inerente complexidade dos materiais. A menos dos sólidos cristalinos mais simples, ainda não se é possível tratar, do ponto de vista estritamente teórico, toda a diversidade dos materiais encontrada na Natureza. Como por exemplo, os sistemas desordenados e/ou com defeitos. Desse modo, a Ciência dos Materiais detém um carácter muito mais experimental que teórico, e na maior parte dos casos a teoria está em atraso em relação aos experimentos, exercendo um papel, mais no sentido de explicar, do que prever novos fenômenos.

Atualmente, graças ao avanço computacional, tem-se um sentimento de grande otimismo em torno do que chamamos Ciência dos Materiais Computacional (CMC) [12]. Tal ciência, baseada em simulações computacionais, consegue em princípio, prever e modelar quantitativamente as propriedades e processos relacionados aos materiais. Com a CMC, podemos ter uma melhor compreensão e predição dos fenômenos microscópicos mediante a realização de experimentos computacionais controláveis. Inclusive, descrever e sugerir novos materiais a partir de uma descrição atomística [10-12].

Como previamente comentado, a descrição atomística dos materiais baseia-se na modelagem das interações e ligações atômicas. Existindo, pois, diversas alternativas para essa modelagem. Aqui, apresentaremos duas delas: cálculos *ab initio*, mediante a aplicação direta da mecânica quântica e a utilização de potenciais empíricos, funções parametrizadas que descrevem a energia dos sistemas em função das posições atômicas.

Os cálculos de primeiros princípios são bastante úteis e acurados para estudos de materiais novos ou em estruturas complexas [10-11]. Entretanto, devido ao seu alto custo computacional, ainda se limita a tratar sistemas com poucas centenas de átomos e

descrever processos dinâmicos em uma curta escala de tempo (picosegundos). Os potenciais empíricos, por sua vez, permitem explorar sistemas com milhares de átomos e processos dinâmicos em escalas maiores (nanosegundos) [10-11].

Neste capítulo, apresentaremos os fundamentos para ambas as alternativas. Em particular, descreveremos as metodologias que empregamos em nosso estudo de ordem e desordem estrutural nos materiais. Para os trabalhos com cálculos *ab initio*, utilizamos o método SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [14] dentro da Teoria do Funcional da Densidade e baseado na combinação linear de orbitais atômicos. Em relação aos potenciais empíricos, utilizamos como base o código SICOV (Simulações COValentes) para simulações Monte Carlo. Esse código foi desenvolvido pelo grupo do Prof. Dr. Adalberto Fazzio do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Em ambos os códigos, SIESTA e SICOV, realizamos modificações e novas implementações de acordo com as nossas necessidades.

2.2 Cálculos de primeiros princípios

Entendem-se por cálculos de primeiros princípios aqueles que não utilizam quaisquer parâmetros obtidos ou experimentalmente ou empiricamente. Nesse sentido, a idéia consiste em aplicar as leis fundamentais da Mecânica Quântica para descrever os materiais em escala atômica. Desse modo, os únicos parâmetros a serem utilizados são as constantes universais e os números e massas atômicas dos átomos que constituem os sistemas [10-15].

Nessa visão atomística, a energia e demais propriedades dos átomos e/ou moléculas são obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger (ver eq. 2.1). Apesar de termos uma idéia clara das leis físicas em questão, a eq. 2.1 não é solúvel analiticamente, [16-18] exceto para os átomos mais simples (H e He). Como afirmou certa vez, Dirac [19]:

“The general theory of quantum mechanics is now almost complete. The underlying physical laws ... for ... a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that ... these laws lead to equations much too difficult to be solvable.”

Desse modo, houve durante o séc. XX um grande esforço no sentido de desenvolver teorias, aproximações e técnicas que ajudassem a solucionar a equação de Schrödinger para muitos corpos [15-18]. Apresentaremos então essa famosa equação:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

onde, Ψ é a função de onda total do sistema; E, as auto-energias e H, o hamiltoniano do sistema composto pelas interações entre os íons, íons e elétrons e elétron-elétron e dado por [18-20]:

$$\hat{H} = \sum_i^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{ij}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_k^M -\frac{1}{2}\nabla_k^2 + \frac{1}{2}\sum_{kl}^M V_{ion}(\vec{R}_k - \vec{R}_l) + \sum_i^N \sum_k^M V_{el-ion}(\vec{R}_k - \vec{r}_i) \quad (2.2)$$

onde \vec{R}_k e \vec{r}_i são as posições dos M íons e dos N elétrons, respectivamente.

Dada a complexidade de resolver a eq. 2.1 para sistemas multieletrônicos, devemos, pois, assumir algumas aproximações. A primeira consiste na aproximação adiabática e/ou Born-Oppenheimer. Como as massas eletrônicas são muito menores que às dos núcleos, as mudanças nos estados eletrônicos ocorrem muito mais rapidamente do que o movimento dos núcleos. Isso permite assumirmos que os elétrons respondem instantaneamente ao movimento dos íons, ou seja, podemos considerar que os elétrons estarão em seus estados fundamentais [10-15].

A função de onda total pode, então ser escrita no produto da função de onda dos íons e dos elétrons como em (2.3). Com isso, nosso problema pode ser separado em duas partes: o movimento eletrônico e sua interação com um potencial devido aos núcleos, no caso, estacionários e uma outra devido ao movimento iônico interagindo com uma distribuição uniforme de elétrons [10].

$$\Psi_{total} = \chi_{ion}(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Vamos agora discutir o problema de encontrar o estado fundamental dos elétrons considerando os íons estacionários. Esse é um problema de muitos corpos e diversos enfoques têm sido aplicados para solucioná-lo. Uma tentativa consiste em tratar as interações elétron-elétron parcialmente através da *aproximação de Hartree* [20-21]. Aqui, os efeitos de correlação são negligenciados, e assim, a função de onda total pode ser dada como um produto de funções de onda de cada partícula:

$$\Psi_{el} = \psi_1 \cdot \psi_2 \dots \psi_{N1} \quad (2.4)$$

Essa aproximação é bastante útil, uma vez que a partir do princípio variacional podemos transformar nosso problema de muitos corpos em vários problemas de um único corpo. O ponto importante é que esse princípio nos diz que o valor esperado da energia total obtido através de uma função de onda tentativa será sempre maior do que a energia total fundamental [20].

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi_{el}^* \hat{H} \Psi_{el} d\vec{r}}{\int \Psi_{el}^* \Psi_{el} d\vec{r}} \quad (2.5)$$

Visto que não conhecemos Ψ , o problema pode ser resolvido minimizando a energia total em relação a uma função de onda tentativa, tal como:

$$\frac{\delta \langle E \rangle}{\delta \Psi_{el}} = 0 \quad (2.6)$$

Podemos ainda, através do determinante de Slater, que descreve nossa função de onda tentativa, incluir o princípio de exclusão de Pauli. Esse passo consiste na *aproximação de Hartree-Fock*. Desse modo, o determinante de Slater e o valor esperado são dados por:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7a)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & \sum_j \int \psi_j^*(\vec{r}) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze}{\vec{r}} \right) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \sum_{j < k} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_1)|^2 |\psi_k(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ & - \sum_{j < k} \int \delta(\sigma_j, \sigma_k) \frac{\psi_j^*(\vec{r}_1) \psi_k^*(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_1) \psi_k(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (2.7b)$$

onde σ é relativo ao spin.

Tendo como vínculo que o número total de elétrons é constante (normalização da função de onda total), podemos usar o princípio variacional para minimizar a energia total em relação aos orbitais de partículas únicas. Esse procedimento não será descrito em detalhes aqui, mas pode ser encontrado nas referências [20-21]. O resultado final é um conjunto de equações de uma única partícula que podem ser resolvidas de modo autoconsistente. Sendo essas equações conhecidas como equações de Hartree-Fock e dadas por:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla_j^2 + v(\vec{r}) \right] \psi_j(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \int \frac{|\psi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \psi_j(\vec{r}) \\ - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}') \psi_{ji}^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \psi_{ij}(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Uma alternativa para resolvermos o problema eletrônico é focalizar, não na função de onda eletrônica total (uma função 3-N dimensional), mas na densidade eletrônica. Esse enfoque é conhecido como Teoria do Funcional da Densidade [16-18,22-25] e baseia-se no argumento de que a energia total do estado fundamental de um sistema pode ser expresso (em princípio de modo exato), em termos de funcionais da densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.9)$$

onde T é o funcional da energia cinética, U é devido à interação elétron-elétron do tipo Coulomb e V_{ext} contém os potenciais íon-íon e íon-elétron.

No brilhante trabalho de Hohenberg-Kohn [23], sobre o estado fundamental de elétrons interagentes sob um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, demonstraram-se dois importantes teoremas. O primeiro diz que a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de um sistema ligado de elétrons interagentes e sob um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, determina este potencial unicamente. Desde que $\rho(\vec{r})$ determina $V_{ext}(\vec{r})$ e trivialmente o número total de partículas e o hamiltoniano do sistemas. Em consequência, todas as propriedades derivadas do hamiltoniano ficam determinadas através da solução da equação de Schrödinger (por exemplo, a energia do estado fundamental e a função de onda).

O problema está em nossa ignorância sobre quem são os funcionais T e U . Entretanto, temos algumas informações sobre eles. Por exemplo, podemos escrever:

$$T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] = G[\rho(\vec{r})] + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.10)$$

onde separamos a componente de Hartree de U e incluímos no funcional $G(\rho)$, a energia cinética e a parte de U relativa aos efeitos de troca e correlação, que nos é desconhecido.

Vamos supor por um instante que os elétrons não interajam entre si. Desse modo, as funções de onda tornam-se como em eq. 2.7a e a densidade de carga é simplesmente :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j^{\text{ocupados}} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.11)$$

Seguindo essa idéia, Kohn-Sham [18,24] introduziram o funcional da energia cinética $T(\rho)$, relacionado ao sistema de elétrons não-interagentes e dado como:

$$T_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_j \int \psi_j^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.12)$$

Desse modo, o funcional universal na eq. 2.9, torna-se

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] = & \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_j \int \psi_j^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{\text{troca-correlação}}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Define-se então um novo funcional $E_{\text{troca-correlação}}(\rho)$, conhecido como funcional de troca e correlação, onde imbuem-se, todos os aspectos relativos à energia cinética eletrônica e potencial a menos do termo de Hartree.

Aqui se faz uso do segundo teorema apresentado por Hohenberg-Kohn [23]. Esse teorema nos diz que o funcional $E(\rho(\vec{r}))$ tem valor mínimo com respeito a variação da

densidade eletrônica, sob a condição de normalização, quando a densidade tem seu valor correto, ou seja é a densidade do estado fundamental. Este resultado é exato e em consequência a energia e a densidade do estado fundamental podem ser obtidas através do princípio variacional sob a eq. 2.13, em relação à densidade eletrônica. Baseados nessa proposição, Kohn-Sham deduziram um conjunto de equações que podem ser solucionadas de modo autoconsistente e dadas por [16-18,24]:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{efetivo}} \right\} \psi_j = \varepsilon_j \psi_j \quad (2.14)$$

$$v_{\text{efetivo}} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{\text{troca-correlação}}}{\delta \rho}$$

A partir dessas equações, podemos descrever qualquer sistema em termos de orbitais de partículas de um único corpo (ψ_i), que são as soluções da equação de Kohn-Sham. Esses orbitais não apresentam significados físicos, sendo apenas funções auxiliares para obtermos a densidade de carga eletrônica e a energia do estado fundamental.

Tendo apresentado as equações de Kohn-Sham, vamos então mostrar como a energia total de uma dada configuração atômica é obtida. Para isso, devemos considerar e calcular os diversos termos da eq. 2.2. No caso das equações de Kohn-Sham, a sua solução como comentamos é obtida de modo autoconsistente, ou seja: dada uma densidade inicial $\rho_{\text{entrada}}(\vec{r})$, podemos obter potencial efetivo v_{efetivo} , resolvendo-se a equação de Poisson. Com o potencial efetivo, obtém-se um conjunto de orbitais ψ_i , a partir da resolução da equação de Kohn-Sham. Assim através da eq. 2.11, podemos obter uma nova densidade eletrônica $\rho_{\text{saída}}(\vec{r})$. O processo é repetido até a convergência, quando $\rho_{\text{saída}}(\vec{r}) - \rho_{\text{entrada}}(\vec{r})$ for menor que um certo valor de tolerância [15,19].

Vamos retornar a uma questão importante, que é nossa habilidade de calcularmos o funcional em (2.14), em particular o termo de troca e correlação. Como, em princípio, não conhecemos exatamente esse termo, devemos então introduzir aproximações a esse funcional.

Muito do desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade vem na tentativa de descrever o funcional de troca e correlação. Já em seu trabalho original, Kohn-Sham sugerem uma aproximação onde o potencial possa ser descrito como uma função da densidade local ($\rho(\vec{r})$) no ponto \vec{r} [24]. Essa aproximação é conhecida como

Aproximação da densidade local (da língua inglesa *Local Density Approximation* – LDA) e assume que a energia de troca-correlação por elétron em um ponto \vec{r} em um gás de elétrons, $\epsilon_{troca-correlação}(\vec{r})$, é igual à energia correspondente de um gás de elétrons homogêneo de mesma densidade em um ponto \vec{r} . Desse modo,

$$E_{troca-correlação}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{troca-corr}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.15)$$

com $\epsilon_{troca-corr}(\vec{r}) = \epsilon_{troca-corr}^{gás homogêneo}(\rho(\vec{r}))$, de modo que o potencial de troca-correlação é dado

por:

$$V_{troca-corr} = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} E_{troca-corr}[\rho(\vec{r})] \quad (2.16)$$

No LDA, os termos de troca-correlação são separáveis. Sendo que para o termo de troca normalmente utiliza-se o termo de Dirac-Slater [25]. Enquanto que para o termo de correlação existem diversas propostas. Em nossos cálculos, utilizamos a parametrização proposta por Perdew-Zunger [26] que se baseia nos cálculos quânticos via Monte Carlo realizados por Cerpeley-Alder [27] em gases de elétrons homogêneos para várias densidades. A parametrização de Perdew-Zunger [26] é obtida pela interpolação dos resultados de Cerpeley-Alder de forma a obter os limites corretos da energia de correlação para altas e baixas densidades.

Essa aproximação tem sido usada na Teoria do Funcional da Densidade por muitos anos e surpreendentemente, apesar de sua simplicidade, tem apresentado muito sucesso na descrição de sistemas em matéria condensada. Descrições mais refinadas do funcional de troca-correlação têm sido propostos, em particular na referência [28], tem-se uma revisão de várias delas. Para sistemas cuja densidade eletrônica varie lentamente uma correção natural seria uma expansão em termos do gradiente da densidade de carga ($\nabla \rho(\vec{r})$), essa aproximação é conhecida como GGA (sigla da língua inglesa para *Generalized Gradient Approximation*) [29-30]. A típica expressão do funcional GGA é dada por:

$$E_{troca-correlação}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{troca-corr}^{GGA} d^3\vec{r} \quad (2.17)$$

onde para a função $\epsilon_{troca-corr}^{GGA}$ existem diversas sugestões de acordo com a aproximação GGA aplicada. Nós utilizamos a proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) tal como descrito na referência [31].

Essas aproximações (LDA e GGA) são relativamente fáceis de implementarmos em um código computacional. Neste trabalho, utilizamos ambas as aproximações, tanto o LDA para os estudos com Si como veremos no Capítulo 6, quanto o GGA no estudo com o Carbono no Capítulo 8.

Temos agora o problema de caracter técnico que consiste em como descrever e representar computacionalmente as funções de onda e desse modo resolvermos as equações de Kohn-Sham. Aqui, faremos uma brevíssima discussão, limitando-nos a comentar as aproximações utilizadas no código SIESTA.

Um primeiro enfoque consiste em usufruir do fato de que os elétrons de caroço não são tão importantes na descrição, por exemplo, das ligações entre os átomos, essas ocorrem basicamente pelos elétrons de valência. Uma técnica bastante útil é aproximarmos a interação dos elétrons de valência com os caroços atômicos por um pseudopotencial efetivo. Esse potencial é fraco próximo ao caroço e deve dar uma correta descrição tanto da energética quanto dos estados eletrônicos de valência após um raio de corte.

Desse modo, os elétrons de caroço são assumidos como estando nos mesmos estados que ocupam em um átomo isolado. No caso do SIESTA, utilizam-se os pseudopotenciais com norma conservada tal como descrita em [32-33]. Em nossas simulações utilizamos pseudopotenciais do tipo Troulier-Martins [33].

Ainda nos resta a questão de como descrever os elétrons de valência. Na literatura existem diversas possibilidades para representarmos as funções de onda. Um modo bastante conveniente é expressarmos ψ_{el} como combinação linear de orbitais atômicos, conhecida pela sigla da língua inglesa (LCAO):

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_N\phi_{N1} \quad (2.18)$$

Para o SIESTA em particular, as bases são construídas numericamente, ou seja, não se utiliza nenhuma expressão analítica como por exemplo: gaussianas e/ou ondas planas. Essa metodologia baseia-se no método de Sankey e Niklewski [34]. Nesse método, as funções bases são autofunções numéricas do pseudopotencial atômico (dependente do momento angular) para uma dada energia escolhida (*energy shift*). Os orbitais são confinados até um raio de corte (r_c) (funções de base são nulas após r_c), podendo variar de acordo com as espécies atômicas e momentos angulares [35-36].

Na descrição de Sankey e Niklewski [34], utilizou-se a base mínima, conhecida pela nomenclatura em química quântica como Single-Zeta. Isso significa que existe uma função radial para cada canal do momento angular (apenas para os momentos angulares com população eletrônica substancial na valência do átomo).

No SIESTA é possível utilizar bases mais flexíveis, como funções múltiplos-zetas [35-37]. Ou seja, podemos incluir outras funções radiais por canal do momento angular. Por exemplo, a base Double-Zeta, onde se têm duas funções radiais por canal. Em nosso caso, utilizamos basicamente a base DZP (Double Zeta + Polarização) que significa que, para cada canal, tínhamos duas funções radiais e inclui-se o efeito de polarização.

Uma grande vantagem na utilização de orbitais atômicos numéricos como base é o fato de serem computacionalmente eficientes, uma vez que são necessários poucos orbitais por elétrons para uma precisão similar, por exemplo, às ondas planas [35-37]. No entanto, a maior desvantagem desse método é por ele carecer de uma metodologia sistemática de otimização de sua convergência. Ou seja, ao melhorarmos a base, não necessariamente estaremos melhorando os resultados. Em nosso trabalho, utilizamos bases previamente otimizadas para o Si e C, tais como descritas em [38].

Acima, apresentamos sem grandes detalhes a metodologia dos cálculos de primeiros princípios, em especial para as aproximações utilizadas no código SIESTA. A literatura sobre esse assunto é vastíssima, de modo que maiores detalhes poderão ser obtidos em alguns livros e/ou artigos de revisão. Por exemplo sobre a Teoria do Funcional da Densidade [16-18,22], LDA [17] e GGA [28-31], a técnica de pseudopotenciais nas [39-40], orbitais atômicos numéricos [34-36] e para particularidades do método SIESTA em [35-37].

2.3 Potenciais Interatômicos

“A partir de agora, os elétrons irão aparecer apenas em “espírito” ”

Prof. A. J. Roque da Silva – VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica

Nos últimos anos houve um enorme avanço na aplicação da Física Computacional em Matéria Condensada, em particular na determinação da energia total de sistemas atômicos com N átomos em função das coordenadas atômicas.

Muitas dessas simulações utilizam os chamados métodos *ab initio* ou de primeiros princípios. Esses métodos, conforme discutimos anteriormente, requerem um grande esforço computacional para resolver as equações de Schrödinger de maneira acurada, muitas vezes limitando-se aos cálculos de propriedades estáticas e restritas a sistemas de até algumas centenas de átomos ($\sim 10^2$ átomos). Uma alternativa para se estudar sistemas maiores e suas propriedades, tanto estáticas quanto dinâmicas, é o uso de potenciais interatômicos empíricos, onde se consegue simular sistemas com até 10^6 átomos [41].

Os potenciais interatômicos aplicados a metais e sistemas iônicos são bem estabelecidos e conseguem prever de maneira acurada um grande número de propriedades desses materiais. Entretanto, uma teoria equivalente para sólidos covalentes ainda não é muito bem estabelecida, pois os materiais covalentes são difíceis de tratar por causa dos efeitos quânticos complexos (formação e ruptura de ligações químicas, hibridização, metalização, transferência de carga e ligação angular) [42].

Existem diferentes modelos em graus de sofisticação, forma funcional, estratégia de ajuste e alcance de interação, havendo cerca de 20 potenciais na literatura para descrever por exemplo, o Si [42]. No entanto, não se consegue transferibilidade de descrever as diversas fases do Si (cristalina, amorfa, líquida e defeitos) por um único potencial.

Os potenciais para o Si geralmente caem em formatos do tipo Stillinger-Weber ou Tersoff, também havendo uma classe de potenciais baseados em aproximações de modelos quânticos (*Tight-Binding*). Nas próximas seções, discutiremos três dos principais potenciais utilizados na descrição de sistemas covalentes: o potencial de Stillinger-Weber, o potencial de Tersoff e o EDIP (potencial interatômico dependente do ambiente). Em nosso trabalho, os dois últimos foram utilizados na descrição do Si. Para o Ge e C, apenas utilizamos o potencial Tersoff.

2.3.1 Potencial Stillinger-Weber

A maneira usual de derivar potenciais empíricos é propor uma forma funcional motivada por intuição física e ajustar os parâmetros a partir de dados *ab initio* e ou experimentais para diversas estruturas do material. Quanto à forma funcional, a energia total de um sistema com N partículas interagentes pode ser dada pela expansão:

$$V(\vec{r}) = \sum_i V_1(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots + V_N(1, \dots, N) \quad (2.19)$$

onde \vec{r}_i é a posição do i-ésimo átomo e V_N , o termo de energia para N corpos.

O primeiro termo na expansão é relativo a um potencial externo. O termo V_2 é relativo ao potencial de pares (dois corpos) como os potenciais Lennard-Jones e o Morse [43]. No entanto, o potencial de pares favorece a formação de estruturas mais fechadas, não sendo adequado para descrever sistemas de estruturas abertas (ligações fortes localizadas como o sistema covalente).

Em 1985, Stillinger e Weber (SW) [44] propuseram um potencial que utilizava os termos de dois e 3 corpos (V_2 e V_3) na expansão da energia potencial, cuja forma funcional é:

$$V(\vec{r}) = \sum_{i<j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} V_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \cos \theta_{ijk}) \quad (2.20)$$

$$V_2(\vec{r}) = A\epsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^q \right] \exp \left[\frac{\sigma}{r-a} \right] \quad (2.21)$$

$$V_3(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \cos \theta_{ijk}) = \lambda \epsilon \left[\frac{\gamma \sigma}{r_{ij}-a} \right] \times \left[\frac{\gamma \sigma}{r_{ik}-a} \right] \left[\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right]^2 \quad (2.22)$$

onde A, B, p, q, $\lambda, \gamma, \epsilon$ e σ são parâmetros ajustados para reproduzir as propriedades do Si cristalino e líquido e os termos θ_{ijk} e r, são respectivamente o ângulo formado entre os átomos i, j e k; e r a distância entre os átomos.

O termo de três corpos mostra diretamente a natureza covalente da ligação selecionando a rede do diamante sobre as demais estruturas (note que esse funcional favorece a configuração do diamante pois, o $\cos \theta_{ijk} = -\frac{1}{3}$, nos dá um ângulo de ligação (θ_{ijk}) em $109^\circ 28'$). Justamente pela sua simplicidade, conteúdo físico e tendo apenas oito parâmetros ajustáveis o SW é largamente usado na literatura.

2.3.2 Potencial Tersoff

Um outro potencial interatômico para o Si, também muito utilizado, é o potencial Tersoff com três versões distintas chamadas de T1 [45], T2 [46] e T3 [47], cujas diferenças entre si estão em suas parametrizações.

A idéia do potencial Tersoff é fundamentalmente diferente do potencial SW, pois Tersoff inclui o conceito de *bond order*, onde as forças das ligações entre dois átomos não são constantes, mas depende do ambiente local, sendo afetadas pelos átomos vizinhos. Quanto mais vizinhos tiver um átomo, mais fraca será a ligação entre eles.

A forma funcional do Tersoff que utilizamos tem a energia total dada por:

$$E_{total} = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (2.23)$$

onde E_i é a energia por sítio e V_{ij} a energia da ligação.

A energia da ligação depende de um potencial atrativo associado (f_A) e um repulsivo (f_R), ambos tipo pares (potencial de Morse) e limitados por uma função de corte (f_c). Desse modo, V_{ij} é dado por:

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (2.24)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j e b_{ij} a medida da magnitude da ligação.

As funções f_A e f_R são funções exponenciais como o potencial Morse:

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda r) \text{ e } f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (2.25)$$

onde λ , λ_2 , A e B são parâmetros ajustáveis do potencial.

A medida da magnitude da ligação tem sua intuição física baseada no fato que b_{ij} deve crescer mais rapidamente que $Z^{-\frac{1}{2}}$ (onde Z é a coordenação) [45] quando Z diminui. Por isso b_{ij} é dado por:

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \xi_{ij}^n\right)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.26)$$

sendo β um parâmetro ajustável do potencial e ξ_{ij} é o número de ligações que o átomo faz além da ligação ij :

$$\xi_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \quad (2.27)$$

onde $g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2}$ e c,d,h são parâmetros ajustáveis do potencial.

Os parâmetros do potencial são ajustados para reproduzir uma base de dados das propriedades desses elementos, calculadas a partir de cálculos *ab initio*. No caso de sistemas compostos por átomos de espécies diferentes, é introduzido no potencial de Tersoff um parâmetro de mistura χ , ajustado para o tamanho e a energia de ligação entre os átomos distintos. Assim pode-se enfraquecer ou fortalecer a ligação entre eles. Para espécies iguais χ é dado com o valor unitário (retornando as equações originais). No caso de espécies diferente, devemos reescrever as equações[48]:

$$\begin{aligned} V_{ij} &= f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \\ &= f_c(r_{ij}) [A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) - \chi_{ij} b_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})] \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde,

$$\begin{aligned} A_{ij} &= (A_i A_j)^{\frac{1}{2}} & B_{ij} &= (B_i B_j)^{\frac{1}{2}} \\ \lambda_{ij} &= \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2} & \mu_{ij} &= \frac{\mu_i + \mu_j}{2} \\ R_{ij} &= (R_i R_j)^{\frac{1}{2}} & S_{ij} &= (S_i S_j)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.29)$$

O potencial Tersoff foi bastante testado e tem sido aplicado a diferentes estruturas com razoável sucesso. Outra grande vantagem é o de possuir parametrizações para diversos elementos Si, Ge, C, H, N, Ga e As.

O programa original SICOV utiliza esse potencial para descrever as interações entre os átomos. Apresentamos na TAB. 2.1 os parâmetros que utilizamos em nossas simulações com o SICOV usando o potencial de Tersoff [49]:

Tabela 1 – Parâmetros do potencial Tersoff para Si, Ge e H. Onde i é a espécie atômica do sistema composto.

<i>Parâmetros</i>	<i>Si</i>	<i>Ge</i>	<i>H</i>
A (eV)	1830.8	1769.0	86.72688
B (eV)	471.18	419.23	39.37863
λ	2.4799	2.4451	4.00726
μ	1.7322	1.7047	2.00363
β	1.1×10^{-6}	9.0166×10^{-6}	4.0000
N	7.8734×10^{-1}	7.5627×10^{-1}	1.0000
C	1.0039×10^5	1.0643×10^5	0.0000
D	16.217	15.652	1.0
H	-5.9825×10^{-1}	-4.3884×10^{-1}	1.0
$R(\text{\AA})$	2.7	2.8	0.85
$S(\text{\AA})$	3.0	3.1	1.0
χ_{Si-i}	1.0	1.00061	0.785
χ_{Ge-i}	1.00061	1.0	0.0
χ_{H-i}	0.785	0.0	1.0

2.3.3 Potencial EDIP

O potencial EDIP (potencial interatômico dependente do ambiente) foi proposto por Justo, Bazant, Kaxiras, e colaboradores, em 1997 [50-52]. Esse potencial baseia-se em algumas questões inicialmente propostas por Bazant e Kaxiras [50]:

1. Existe uma justificativa *ab initio* para a forma funcional de um potencial interatômico ?
2. Dada uma forma particular, existe uma maneira sistemática para se obter novos potenciais diretamente das energias calculadas de forma *ab initio* ?

A idéia do potencial é a obtenção de uma forma funcional a partir da inversão dos dados, relativos às energias *ab initio*. A inversão dos dados *ab initio* da energia coesiva no enfoque de Bazant e Kaxiras (inicialmente proposto para um potencial tipo pares. [53]) é : aplicar uma formulação recursiva que incorpora interações de muitos-corpos, inclui

tensões além da expansão uniforme do volume e a condição de que as energias *ab initio* reproduzam exatamente algumas densidades relevantes e o uso de um conjunto de estruturas diversas para parametrizar o potencial.

Bazant e Kaxiras mostraram [50] que, mesmo relaxando a condição de reproduzir a curva de energia coesiva inteiramente, as energias do Si não podem ser descritas apenas pelo potencial tipo pares, mas que um potencial tipo pares dependente do ambiente pode descrever as fases do “bulk” ideal razoavelmente bem. Existindo uma dependência da coordenação com o potencial tipo pares em diversas estruturas do Si: comprimento de ligação aumentam e as forças das ligações diminuem com o aumento da coordenação.

A forma funcional desse potencial requer uma descrição do ambiente local. A descrição mais simples do ambiente local de um átomo é o número de primeiros vizinhos, determinado pelo número de coordenação efetiva Z_i para o átomo i [51-52]:

$$Z_i = \sum_{m \neq i} f(R_{i,m}) \quad (2.33)$$

onde $f(R_{i,m})$ é a função de corte que mede a contribuição do vizinho m para a coordenação do átomo i em termos do comprimento de ligação. Desse modo, as geometrias de ligação sp^2 e sp^3 são especificadas unicamente por suas coordenações devido à sua alta simetria.

$$f(r) = \begin{cases} 1 & \text{se } r < c \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-x^{-3}}\right) & \text{se } c < r < a \\ 0 & \text{se } r > a \end{cases} \quad (2.34)$$

sendo r a distância entre os átomos e $x = (r - c)/(a - c)$, onde c e a são parâmetros do potencial e as derivadas são contínuas no corte interno (c —comprimento típico das ligações covalentes) e suave para a .

A descrição é similar à do Tersoff, entretanto o enfoque é diferente. No EDIP, o foco é sobre o átomo, existindo preferência para ângulos de ligação especiais e as forças de ligação e angulares são as mesmas para todas ligações que envolvem um átomo. Enquanto no Tersoff, o foco é a ligação atômica e a contribuição do átomo i para a força de ligação ij é afetada pela interferência das outras ligações ik referentes ao átomo i .

No EDIP, a ligação química é dependente da coordenação, sendo que o potencial consiste na dependência da coordenação das interações de 2 e 3 corpos (ligação do tipo pares e forças angulares).

A energia de uma configuração $\{R_i\}$ é expressa por:

$$E_i = \sum_j V_2(\vec{R}_{ij}, Z_i) + \sum_{jk} V_3(\vec{R}_{ij}, \vec{R}_{ik}, Z_i) \quad (2.35)$$

onde V_2 = representa a força da ligação ij (tipo pares) e V_3 representa a preferência por ângulos de ligação especiais, devido à hibridização, bem como as forças angulares. Note que $V_2(\vec{R}_{ij}, Z_i) \neq V_2(\vec{R}_{ji}, Z_i)$ (devido à dependência do ambiente).

A ligação tipo pares tem as formas funcionais do potencial SW para as interações atrativas e repulsivas :

$$V_2(r, Z) = A \left[\left(\frac{B}{r} \right)^\rho - p(Z) \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r-a} \right) \quad (2.36)$$

$p(Z)$ obtidos conforme a metodologia da inversão e dado por : $p(Z) = \exp(-\beta Z^2)$

O termo de interação atrativa é:

$$\phi_A(r) = [V_2(r, Z) - V_A(r)] / p(Z) \quad (2.37)$$

e os termos angulares cujo o funcional para três corpos é representado por funções separáveis em duas partes, radial ($g(\vec{R})$) e angular $h(l_{ijk}, Z_i)$ com l_{ijk} o ângulo formado entre os átomos i, j e k :

$$V_3(\vec{R}_{ij}, \vec{R}_{ik}, Z_i) = g(R_{ij}) g(R_{ik}) h(l_{ijk}, Z_i) \quad (2.38)$$

A inversão dos dados *ab initio* da energia coesiva sugerem que uma escolha consistente para as funções radiais é a forma do SW:

$$g(r) = \exp\left(\frac{\gamma}{r-b} \right) \quad (2.39)$$

A novidade do EDIP está na escolha da função angular $h(l, Z)$:

$$h(l_{ijk}, Z) = H \left(\frac{l_{ijk} + \tau(Z)}{w(Z)} \right) \quad (2.40)$$

onde a função $\tau(Z)$ controla o mínimo da dependência com a coordenação da função angular e tem a seguinte forma:

$$\tau(Z) = u_1 + u_2(u_3 e^{-u_4 Z} - e^{-2u_4 Z}) \quad (2.41)$$

e $w(Z)$ controla a força da força angular como função da coordenação.

$$w(Z)^{-2} = Q(Z) = Q_0 e^{-\mu Z} \quad (2.42)$$

$$\text{De modo que: } h(l_{ijk}, Z) = \lambda[1 - e^{-Q(Z)(l + \tau(Z))^2} + \eta Q(Z)(l_{ijk} + \tau(Z))^2] \quad (2.43)$$

Esse potencial tem 13 parâmetros ajustáveis : $A, B, \rho, \beta, \sigma, a, c, \lambda, \eta, \gamma, Q_0, \mu$ e α e sua escolha para nossas simulações vem do fato de que esse potencial permite uma descrição bastante satisfatória para o Si nas fases cristalina, amorfa e líquida [52]. Na TAB.2.2 apresentamos os valores dos parâmetros do potencial EDIP.

Tabela 2.2 – Parâmetros do potencial EDIP.

Parâmetros	Si
A (eV)	7.9821730
B (Å)	1.5075463
ρ	1.2085196
β	0.0070975
σ (Å)	0.5774108
a (Å)	3.1213820
c (Å)	2.5609104
λ (eV)	1.4533108
η	0.2523244
γ (Å)	1.1247945
Q_0	312.1341346
μ	0.6966326
α	3.1083847

2.4 Método de Monte Carlo

Uma vez apresentados os potenciais que descrevem as interações entre os átomos, devemos agora realizar uma escolha dos métodos computacionais que nos permitam obter as propriedades físicas dos sistemas. Dentre os métodos computacionais em Física, os métodos de Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (DM) representam importantes técnicas no estudo de sistemas de muitos corpos sejam eles clássicos sejam quânticos [43].

Apesar de os dois métodos serem métodos de física estatística computacional, ou seja, a maneira de obterem o conjunto das distribuições das configurações vem de alguma função distribuição estatística [43], eles apresentam características distintas. Enquanto MC é um método estocástico caracterizado pelo uso de variáveis aleatórias (o nome em homenagem aos cassinos da cidade Monte Carlo), onde a partir da distribuição de Boltzmann percorrem-se os pontos mais prováveis do espaço das fases, a DM é um método determinístico que se baseia na integração direta das equações de movimento do sistema, gerando dinamicamente trajetórias no espaço das fases[43,54-55].

Neste trabalho, utilizamos basicamente o Método de Monte Carlo e agora comentaremos alguns detalhes sobre esse método. Ele foi originalmente desenvolvido por von Neumann, Ulam e Metropolis [56] no estudo da difusão de nêutrons em materiais físeis. Atualmente esse método é largamente empregado nas diversas áreas da Física, Química e Biologia [57].

Em nosso estudo, estamos interessados em sistemas físicos em equilíbrio térmico, ou seja na determinação de propriedades físicas $\langle A \rangle$. Para uma certa configuração do sistema de muitos corpos, podemos obter as propriedades físicas via médias no ensemble [43]:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{Z} \int \dots \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)] A(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &\cong \frac{1}{Z} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} A(\tau) \exp[-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)] \end{aligned} \quad (2.44)$$

onde β é $k_B.T$, a constante de Boltzmann (k_B) e temperatura (T), τ o número de tentativas, $U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ é a energia de uma dada configuração do sistema de N corpos e Z é a integral configuracional, ou função de partição, aqui no ensemble canônico é dada por:

$$Z_{NVT} = \int \dots \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \cong \frac{V^N}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \exp[-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)] \quad (2.45)$$

onde V^N é o volume.

Nas simulações com o método de Monte Carlo, as médias no ensemble de (2.44) são calculadas pela acumulação do integrando através de valores aleatórios independentes gerados randomicamente (no nosso caso, as posições atômicas). Criando-se, assim, as trajetórias no nosso espaço das fases. Contudo, o número de posições atômicas possíveis é muito grande, sendo impossível calculá-las totalmente.

Podemos calcular a eq. 2.44 usando o fato de que algumas das configurações terão uma contribuição maior, devido ao fator $\exp(\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N))$. Dessa forma, poderemos usar o conceito de amostragem por importância e selecionar as configurações mais importantes e com isso calculamos a expressão na eq. 2.44. Para realizarmos a amostragem por importância utilizamos o algoritmo de Metropolis.

2.4.1 Algoritmo de Metropolis

O algoritmo de Metropolis foi desenvolvido por Metropolis et al. em 1953 [58] e baseia-se na escolha adequada da distribuição de estados, de modo a termos uma boa estimativa da integral em (2.44). Em termos de mecânica estatística, a idéia é gerar trajetórias no espaço das fases de modo a representar o ensemble que estamos trabalhando

$$\langle A \rangle_{NVT} = \langle A \rangle_{tentativas} \quad (2.46)$$

O problema é encontrarmos um modo de gerar uma seqüência de estados randômicos tal que, no final da simulação, cada estado tenha ocorrido com sua probabilidade apropriada [43].

Para isso, usamos a cadeia de Markov, que é uma seqüência de tentativas que devem satisfazer às seguintes condições:

1. O resultado de cada tentativa pertence a um conjunto finito de resultados.
2. O resultado de cada tentativa depende apenas do resultado da tentativa imediatamente anterior.

Em nosso caso, a cadeia de Markov é representado por um caixa com N átomos em um estado inicial m . O estado tentativa n , posterior, é obtido, escolhendo-se aleatoriamente um átomo i e deslocando sua posição inicial $r(i)$ em um quadrado de lado $(2\delta r_{\max})$ para $r(i) + \Delta r$ (ver FIG. 2.1).

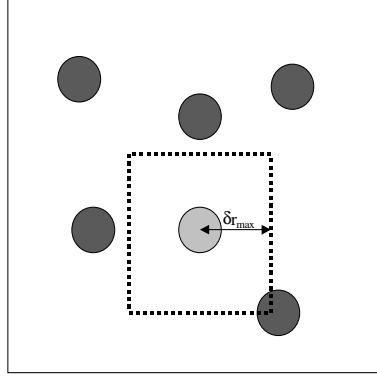


FIGURA 2.1 – Estado n é obtido do estado m movendo-se o átomo i (em cinza claro) com uma probabilidade uniforme para qualquer ponto dentro do quadrado (tracejado) de lado $2\delta r_{\max}$.

A diferença de energia entre os dois estados inicial (m) e final (n) é dada por $\Delta E = E_n - E_m$. A nova configuração é aceita dependendo do valor de ΔE . Para ΔE negativa, a energia da nova configuração é menor que a anterior, e o movimento $r(i) + \Delta r$ é aceito e o sistema passa para o estado n . Para ΔE positiva, calculamos a probabilidade de aceitação do deslocamento (P_{mn}) dada por [43]:

$$\begin{aligned}
 P_{mn} &= \frac{p_{mn}}{p_{nm}} = \frac{r_n}{r_m} \\
 &= \frac{Z^{-1} \exp\left[\frac{-E_n}{k_B T}\right]}{Z^{-1} \exp\left[\frac{-E_m}{k_B T}\right]} \\
 &= \exp\left[\frac{-\Delta E}{k_B T}\right]
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

onde p_{mn} (p_{nm}) é a probabilidade de transição do sistema estando no estado m (n) ir para o estado n (m), r_n (r_m) é a probabilidade do sistema estar no estado n (m) e é dada pela probabilidade de Boltzmann.

Sorteia-se um número aleatório entre 0 e 1 e compara-se com a probabilidade P_{mn} . Se o número aleatório for maior que a probabilidade, o deslocamento é rejeitado e o sistema permanece no estado inicial m . Caso seja menor, o deslocamento é aceito e o sistema vai para o estado n [ver FIG. 2.2].

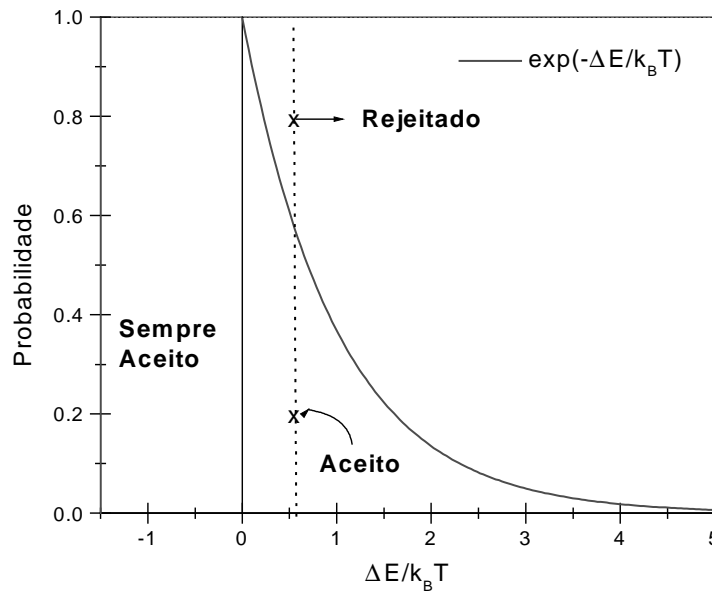


FIGURA 2.2 – Probabilidade de aceitação ou rejeição de uma configuração usando o algoritmo de Metropolis. Abaixo da curva $\exp(-\Delta E/k_B T)$ temos as configurações aceitas (hachurado) e acima dela as rejeitadas.

Uma atenção especial deve ser dada ao parâmetro δr_{\max} . Se δr_{\max} é muito pequeno, grande parte dos deslocamentos serão aceitos, mas como esses deslocamentos são pequenos estaremos percorrendo apenas uma pequena região do espaço das fases. O mesmo ocorre para δr_{\max} muito grande, onde grande parte dos deslocamentos serão rejeitados e novamente estaremos percorrendo lentamente o espaço das fases. No código computacional SICOV, ocorre um ajuste automático de δr_{\max} , onde o valor de δr_{\max} é diminuído quando a taxa de aceitação for menor que 45% e aumenta-se o valor de δr_{\max} para taxas de aceitação maiores de 55%.

2.4.2 Monte Carlo no ensemble isotérmico - isobárico

A metodologia que descrevemos na seção anterior é válida para o ensemble canônico, onde o volume, a temperatura e o número de partículas são mantidos constantes. Todavia, é comum os resultados experimentais serem obtidos em condições com a pressão, temperatura e número de partículas constantes (ensemble isotérmico-isobárico). Para que nossas simulações com Monte Carlo possam descrever o ensemble isotérmico isobárico devemos reescrever nossas equações para esse ensemble [43]:

$$\langle A \rangle_{NPT} = \frac{1}{Z_{NPT}} \int \exp[-\beta P \mathbf{V}] \mathbf{V}^N dV \int \exp[-\beta U(s)] A(s) ds \quad (2.48)$$

onde P é a pressão e V o volume, sendo que Z_{NPT} dado por:

$$Z_{NPT} = \int \exp[-\beta P \mathbf{V}] dV \int \exp[-\beta U(s)] ds \quad (2.49)$$

e s é o conjunto das coordenadas atômicas escalonadas por $s = \mathbf{r}/L$, onde L é o lado da caixa.

Nesse ensemble, a cadeia de Markov é descrita como um estado m inicial onde os átomos estão em uma caixa de lado L_m . O estado tentativa posterior n é encontrado pelo deslocamento aleatório de um átomo (como no ensemble canônico) ou pela alteração aleatória do tamanho da caixa (L_n) (variação do volume da caixa). Sendo que L_n é dado por:

$$L_n = L_m + \delta L_{\max}(2w - 1) \quad (2.50)$$

onde w é um número aleatório entre 0 e 1, δL_{\max} é a amplitude máxima do comprimento da caixa. Sendo que δL_{\max} segue a mesma idéia de δr_{\max} anterior.

A diferença de energia entre os dois estados ($\Delta H = H_n - H_m$) é dada por:

$$\Delta H_{nm} = \Delta E_{nm} + P(V_n - V_m) - \frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{V_n}{V_m} \right) \quad (2.51)$$

onde P é a pressão, V_i é o volume do sistema no estado i e N é o número de partículas.

Caso ΔH for negativo, a alteração no volume da caixa é aceita, caso contrário calcula-se a probabilidade de transição P , agora dada por:

$$P_{mn} = \exp\left[\frac{-\Delta H}{k_B T}\right] \quad (2.52)$$

e utiliza-se o mesmo argumento anterior: sorteia-se um número aleatório entre 0 e 1 e compara-se com a probabilidade. Se o número aleatório for maior que a probabilidade, a alteração do volume é rejeitada; se for menor, a alteração do volume é aceita e o sistema vai para o estado n .

2.4.3 “Truques” computacionais

Existem alguns “truques” computacionais que permitem melhorar a eficiência e/ou evitar alguns problemas nas simulações. Nesta seção, comentaremos sobre dois desses “truques”: as condições periódicas de contorno e o critério da imagem mínima [43- 59].

Em nossas simulações com o método de Monte Carlo foram utilizadas as condições periódicas de contorno com o intuito de excluir os efeitos de superfície no estudo das propriedades de ordem e desordem nos materiais.

As condições periódicas de contorno são obtidas realizando o seguinte “truque”. Uma caixa de volume V e contendo os N átomos (célula primária) é repetida (célula imagem) por todo o espaço de modo a formar uma rede infinita. Com isso, podemos simular um sólido infinito.

No entanto, as propriedades são calculadas apenas na célula primária. Desse modo, quando um átomo move-se na célula primária, sua imagem na célula imagem se move da mesma maneira. Assim se ele sair da fronteira da célula primária (átomo verde na FIG. 2.3), uma imagem (átomo em azul - FIG. 2.3) estará entrando na face oposta, conservando a densidade de partículas.

Um segundo “truque” consiste em utilizar a convenção da imagem mínima. Uma vez que estamos utilizando potenciais de curto alcance, o cálculo da energia potencial de um átomo i próxima a fronteira da caixa pode ser realizado através dessa convenção. Para isso, define-se uma esfera de raio S centrada nesse átomo (no caso da FIG. 2.4 – átomo verde) de modo que os átomos (em azul) que se encontram no interior desta esfera

contribuem para o cálculo da energia potencial do átomo i , mesmo estando em células-imagens.

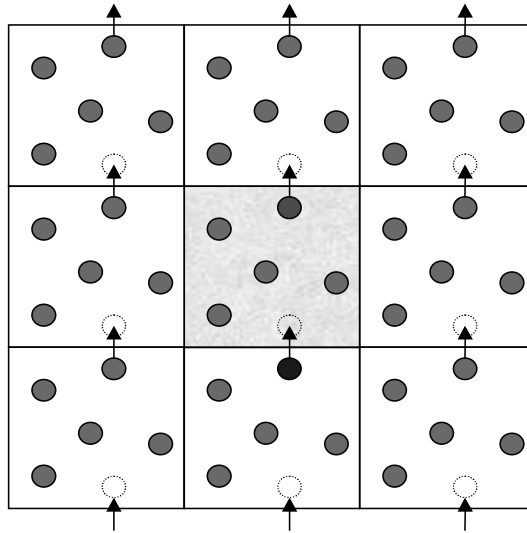


FIGURA 2.3 – Condições Periódicas de contorno, a célula primária (em azul) é repetida por todo o espaço. Vemos que, quando um átomo sai da célula (átomo verde), um outro está entrando na face oposta (átomo azul), no caso, conservando a densidade do número de átomos.

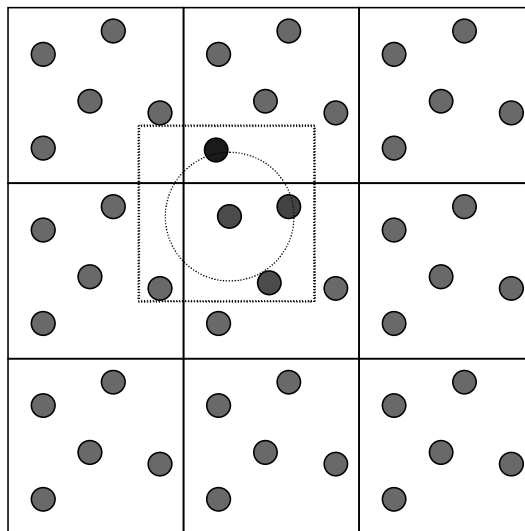


FIGURA 2.4 – Convenção da imagem mínima. No cálculo da energia potencial do átomo i (em verde) contribuem apenas os átomos (em azul) que estão dentro de uma esfera de raio S , mesmo estando em uma célula-imagem.

Capítulo 2

Métodos da Ciência dos Materiais Computacional

“said Wittgenstein: ... Perhaps Turing will someday be able to build a mechanical computer that will gladden the heart of a physicist and brighten the day of an engineer ...”

*The Cambridge Quintet
John L. Casti*

Neste Capítulo, apresentaremos os métodos da ciência dos materiais computacional. Em particular, trataremos da descrição microscópica dos materiais a partir de cálculos de primeiros princípios e potenciais empíricos via método de Monte Carlo.

Capítulo 3

Extraíndo informações

"The Devil is in details"

Neste Capítulo, apresentaremos uma discussão sobre extração e análise das informações obtidas através de simulações computacionais. Em particular, exploraremos as propriedades estruturais, vibracionais e termodinâmicas do silício e carbono na estrutura do diamante. Servindo como um prelúdio às nossas discussões sobre ordem & desordem nos materiais.

3. Extrair informações

3.1 Introdução

Estando em posse do conhecimento sobre os métodos em ciências dos materiais computacional. Devemos então discutir a extração e análise das informações obtidas a partir das simulações computacionais. Para tornar o capítulo didático e interessante para nossa discussão da ordem & desordem, tomaremos como exemplo de aplicação dessa análise os semicondutores (Si e C) na estrutura do diamante, nosso paradigma de ordem cristalina.

A estrutura do diamante é apresentada na FIG. 3.1. Apesar de não ser uma rede primitiva de *Bravais*, essa estrutura consiste em 2 redes Cúbicas de Face Centrada interpenetradas, que estão deslocadas uma em relação a outra de $\frac{1}{4}$ do comprimento da diagonal ao longo da diagonal do cubo [9,21]. Dessa forma, a base primitiva tem 2 átomos idênticos em 000 e $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$. Cada átomo nessa rede tem 4 primeiros vizinhos arranjados tetraedricamente e 12 segundos vizinhos [9,21].

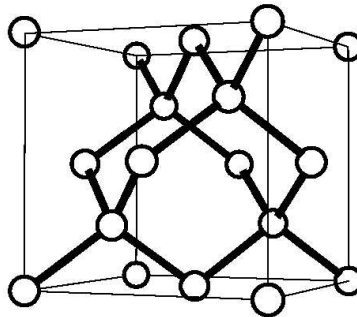


FIGURA 3.1 – Visão da estrutura do diamante em uma caixa cúbica.

Restringiremos nossa discussão às propriedades que apresentaremos nos capítulos seguintes: estruturais, vibracionais e principalmente as propriedades termodinâmicas (em particular, energia livre e entropia) para a qual implementamos e desenvolvemos novas técnicas computacionais.

Não discutiremos aqui as propriedades que dependem diretamente das médias e flutuações estatísticas nos diferentes ensembles (temperatura, pressão, energia interna, etc.). Sendo que nas referências [43,54,60], podem-se encontrar informações detalhadas sobre esse tópico.

3.2 Propriedades Estruturais

Uma primeira questão que surge no estudo computacional dos materiais é verificarmos quão ordenada ou desordenada é sua estrutura atômica. Para isso, é necessário determinarmos as propriedades estruturais das amostras, normalmente realizadas a partir do cálculo das funções distribuições radial e angular [43].

Nesta seção, discutiremos os conceitos e as metodologias utilizadas no cálculo dessas funções distribuições, a do fator de estrutura e estatística de anéis e um breve comentário sobre uma tendência atual, que é a necessidade do cálculo das funções de Wannier.

3.2.1 Função distribuição radial

A estrutura de um material é caracterizada pela função distribuição das posições atômicas, comumente a distribuição de pares $g(r_{ij})$. A distribuição de pares exprime a probabilidade de encontrarmos um par de átomos separados de uma distância \vec{r} e $\vec{r} + d\vec{r}$, em relação à probabilidade esperada para uma distribuição aleatória uniforme de partículas na mesma densidade [43].

A definição de $g(r)$ é dada como a integral da função distribuição das configurações sobre todas as posições atômicas, exceto duas (\vec{r}_1 e \vec{r}_2). No ensemble canônico e já devidamente normalizada, $g(r)$ é dada por [43]:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N \exp(-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)) \quad (3.1)$$

onde N é o número de átomos no sistema, ρ é a densidade do número de partículas, Z_{NVT} a função de partição no ensemble canônico, U é a energia de interação entre os átomos. Note que o integrando na eq. (3.1) trata da probabilidade do sistema estar em uma determinada configuração.

Entretanto para calcularmos $g(r)$ em simulações computacionais, usamos uma definição equivalente à eq. (3.1) (média no ensemble sobre os pares):

$$\begin{aligned}
g(r) &= \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \right\rangle \\
&= \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.2}$$

onde V é o volume da caixa e trocamos a função $\delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij})$ por uma função não-nula sob um pequeno intervalo de separação $\vec{r} - \vec{r}_{ij}$ e calculamos o histograma de todas as distâncias de pares contidas neste intervalo de separação.

Podemos ver exemplos da função distribuição de pares na FIG. 3.2 para sólidos cristalino, amorfo (ou líquido) e gás [4]. No caso do cristal, $g(r)$ exibe uma série de picos em posições correspondentes a camadas em torno de um átomo. As posições dos picos revelam a estrutura cristalina (fcc, bcc, etc.) do sistema. Para o amorfo temos $g(r)$ com o pico principal próximo à separação média de primeiros vizinhos (ordem de curto alcance) e oscilações com picos menos pronunciados ou sem estrutura para distância maiores. Já no caso de um gás, notamos uma distribuição das posições dos átomos aleatória sem nenhuma estrutura.

Para melhor entendermos o caso do sólido amorfo, na FIG. 3.3 temos uma representação de uma estrutura amorfa em duas dimensões com características do Silício amorfo (a-Si). Note na FIG. 3.3 que os átomos a,b,c e d contribuem para os terceiros, quartos, quintos e sextos picos na função distribuição de pares, apesar de serem respectivamente terceiro, quarto, terceiro e quarto vizinhos do átomo de origem [61].

Na FIG. 3.4, temos um exemplo das simulações realizadas com o SICOV usando o potencial de Tersoff a 0K em um célula computacional de 216 átomos. A distorção topológica nos materiais amorfos resulta em uma alteração da FDR do a-Si quando comparado ao Si cristalino. É interessante notar que o terceiro pico da estrutura cristalina é inexistente no a-Si.

É comum os resultados experimentais apresentarem a função distribuição radial como:

$$t(r) = 4\pi\rho r g(r) \tag{3.3}$$

onde r é a distância entre um par de átomos e ρ a densidade do sistema .

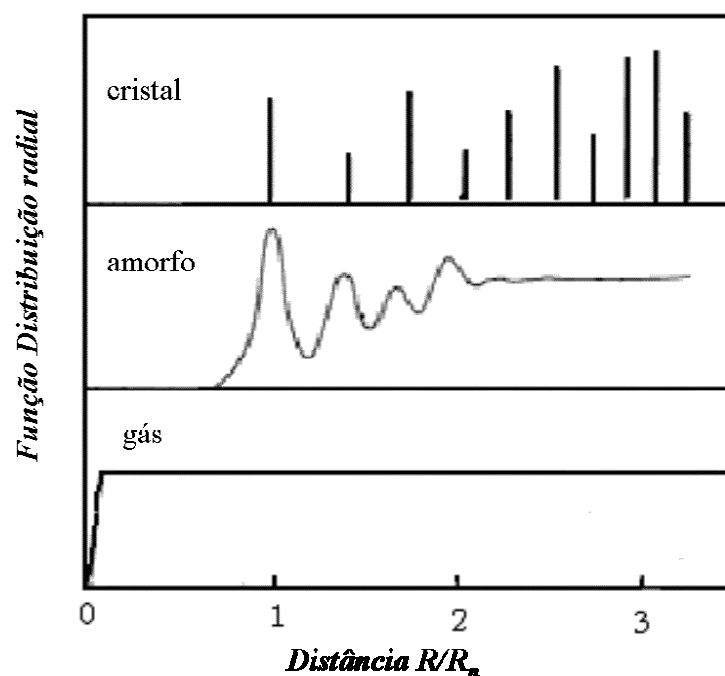


FIGURA 3.2 – Diagrama das funções distribuição de pares para sólidos cristalino, amorfo e um gás, escalonada em relação a separação média dos primeiros vizinhos R/R_{av} , mostra os diferentes graus de ordem estrutural. Extraída de Street. [62]

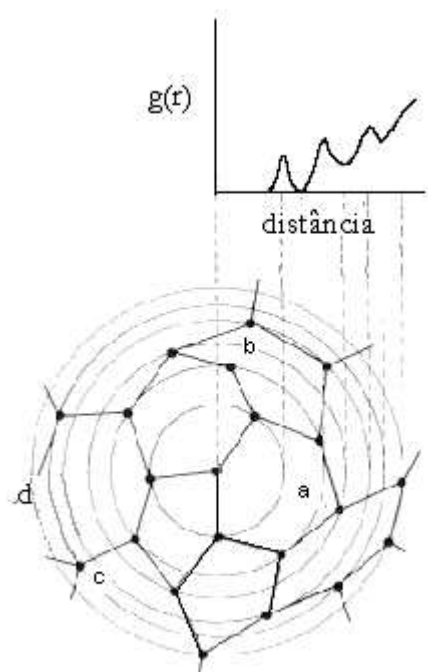


FIGURA 3.3 – Ilustração da origem das características estruturais na função distribuição radial para um sólido amorfo tendo algumas características do a-Si. [61]

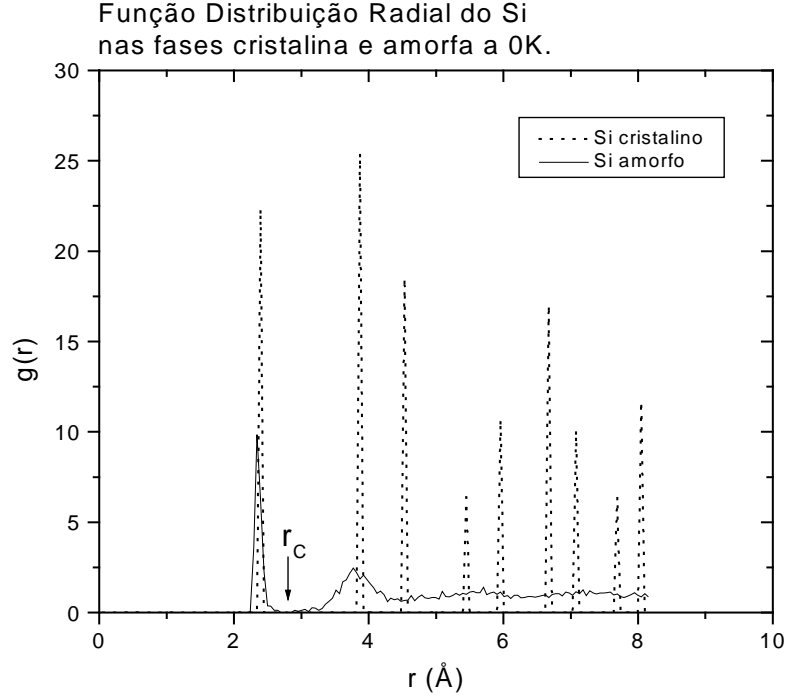


FIGURA 3.4 – Funções distribuições de pares do Si nas fases cristalina e amorfa. Obtidas de simulações com o SICOV usando o potencial de Tersoff a 0K e célula computacional com 216 átomos. O raio de corte é indicado como r_c .

Uma informação importante obtida a partir da função distribuição de pares $g(r)$ é o número médio de átomos localizados entre r_a e r_b de um dado átomo:

$$N_m = \rho \int_{r_a}^{r_b} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.4)$$

Isso permite calcularmos o número de coordenação, que é o número de vizinhos que os átomos do sistema possuem. É possível também realizar uma estatística sobre a distribuição de vizinhos e dessa forma identificar quais átomos possuem, por exemplo, defeitos de coordenação.

No caso do Si cristalino o número de coordenação é quatro. Para um sistema amorfo devemos estimar um raio de corte (r_c) e todos os átomos contidos na esfera centrada em um átomo e com esse raio serão contados, como na eq. (3.4) substituindo $r_a=0$ e $r_b = r_c$. O raio de corte é definido aqui como o valor mínimo entre o primeiro e o segundo pico de $g(r)$ (ver FIG. 3.4).

3.2.2 Fator de Estrutura

A estrutura dos materiais pode ser experimentalmente obtida a partir do espalhamento de um feixe incidente (raios x, neutrons, elétrons) sobre uma amostra (ver FIG. 3.5) [63]. No caso de sistemas desordenados, esse espalhamento produz uma seqüência de anéis concêntricos difusos. Sendo que a ausência de estruturas finas no padrão de espalhamento é a principal assinatura de que o material é desordenado.

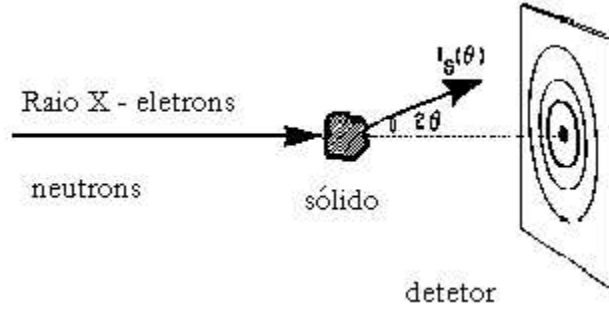


FIGURA 3.5 – Esquema dos experimentos de espalhamento sobre uma amostra sólida. Extraído de The Physics of Amorphous Solids, R. Zallen. [63]

A partir de experimentos de espalhamento, podemos determinar o fator de estrutura $S(k)$, onde $k = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, com 2θ o ângulo entre a direção da radiação incidente e difratada e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Computacionalmente calculamos $S(k)$, o fator de estrutura estático a partir de [59]:

$$\begin{aligned}
 S(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{k}) \cdot \rho(-\vec{k}) \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

onde $\rho(\vec{k})$ é a transformada de Fourier da densidade $\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$.

Para os materiais desordenados não podemos inferir uma estrutura bem definida a partir da variação de intensidade do padrão de difração como nos materiais cristalinos. O que podemos encontrar reproduzíveis experimentalmente é a distribuição das separação atômicas na forma da função distribuição de pares (transformada de Fourier do fator de estrutura). Uma vez que a estrutura nos amorfos não é completamente aleatória possuindo ordem de curto alcance e ligações covalentes tetraédricas (no caso do a-Si e a-Ge).

3.2.3 Função distribuição angular

A função distribuição angular é definida como a distribuição de ângulos θ entre os vetores que ligam um átomo i a dois vizinhos em uma distância menor que o raio de corte (r_c). Calcula-se os ângulos de ligação do átomo i e constrói-se o histograma com esses ângulo. Em seguida, esse cálculo é realizado para todos os átomos do sistema, fazendo uma média sobre os átomos e normalizando a função distribuição angular [64].

Na FIG. 3.6, temos exemplo do cálculo da função distribuição angular para o Si nas fases cristalina e amorfa a partir do SICOV usando o potencial de Tersoff a 0K. Para o c-Si temos uma distribuição tipo delta em $\theta = 109.5^\circ$, enquanto que o a-Si tem uma distribuição angular bastante espalhada.

Atualmente tem-se discutido se o tratamento de materiais desordenados apenas pela distribuição radial seria suficiente para sabermos de fato se os primeiros vizinhos de um átomo (coordenação) estão quimicamente ligados a ele [65].

Alguns trabalhos recentes têm descrito estruturas amorfas cuja distribuição radial indicaria que certos átomos estariam quimicamente ligados, mas que o cálculo da densidade de carga demonstra que de fato não haveria ligação química entre eles [65]. Isso porque apesar de as posições atômicas estarem intimamente ligadas à estrutura eletrônica, não se consegue extrair informações sobre as ligações químicas baseadas exclusivamente de cálculos geométricos.

Um novo critério para encontrar a coordenação dos átomos em estruturas amorfas seria o cálculo das funções maximamente localizadas de Wannier [65]. As funções de Wannier são bastante úteis na extração de informações sobre as propriedades das ligações entre os íons e principalmente para sistemas desordenadas como, por exemplo, os

amorfo [65]. Entretanto, a estimativa das funções de Wannier restringe-se a simulações onde a estrutura eletrônica é explicitamente levada em conta.

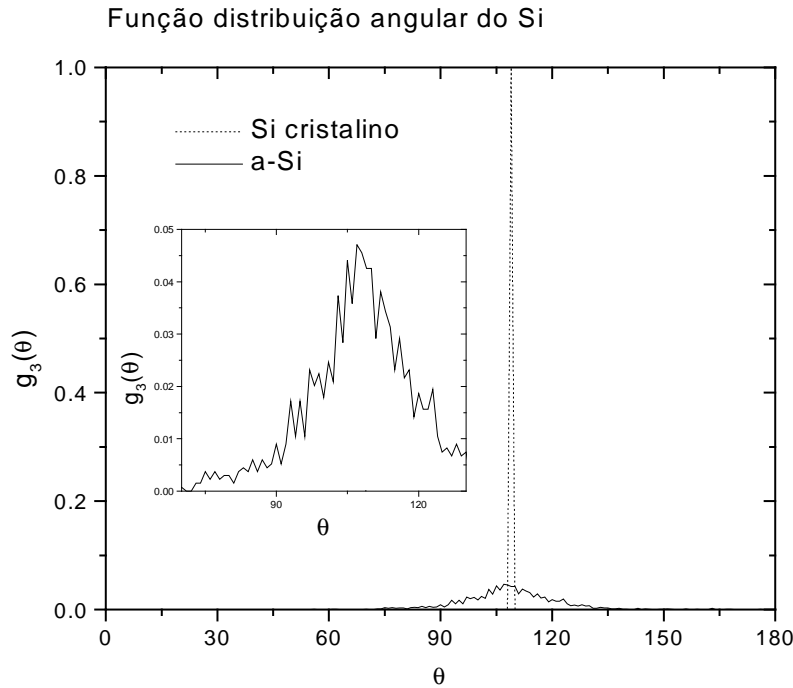


FIGURA 3.6 – Funções distribuições angulares do Si nas fases cristalina e amorfa. Obtidas de simulações com o SICOV usando o potencial de Tersoff a 0K e célula computacional com 216 átomos. Inserido ao gráfico, detalhe da distribuição angular da amostra amorfa.

3.2.4 Estatística de anéis

Uma maneira adicional de caracterizarmos topologicamente os sistemas é o estudo da estatística de anéis, que nos fornece uma noção da medida da ordem de médio alcance. Os anéis são construídos partindo de um dado átomo i e traçando um caminho fechado de ligações (aqui quando 2 átomos estão a uma distância menor que o raio de corte da FDR) [66-67].

Um modo comumente usado para computar o número de anéis é simplesmente contar todos os anéis possíveis para um determinado tamanho [no caso o número de átomos (elementos) nos anéis]. Entretanto, dessa forma aparecem anéis redundantes, o que dificulta a análise para anéis com um maior número de elementos. Uma alternativa é usar o algoritmo de Franzblau [66], conhecido como *SP ring* (*Shortest-path ring* – anel de menor caminho) que, além de contornar esse problema de redundância, fornece um modo irreduzível de obtermos a estatística de anéis [66-67].

Resumidamente o conceito dos anéis de menor caminho (*SP ring*) é definido como: dado um grafo G (ver FIG. 3.7) e um anel R em G . R é o anel de menor caminho se R contém o menor caminho para cada par de vértices no anel. Ou seja, a distância entre os elementos y e z no grafo é igual à distância entre y e z no anel ($\text{dist}_G(y,z) = \text{dist}_R(y,z)$) para todos os pares y - z no anel [66].

Como ilustração, vemos na FIG. 3.7 um grafo com sete vértices (a-g). Os anéis que satisfazem a condição de serem *SP ring* são: *abcfea*, *abdfca*, *bdfcb* e *dgfd*. Note que os anéis: *abdgfea* e *bdgfcba* não satisfazem a condição de serem SP, pois a distância entre os elementos **d** e **f** nesses anéis é maior do que a existente no grafo.

O algoritmo adotado por Franzblau para encontrar os anéis que satisfazem a condição de serem *SP ring* pode ser descrito pela seguinte estratégia [66]:

1. Seleciona-se arbitrariamente um vértice z .
2. Gera-se cada anel que contém z , de comprimento de até m , e testa se o anel é um *SP ring* (caso seja, guarda seu tamanho).
3. Apaga-se o vértice z do grafo.
4. Repetem-se os passos de 1 a 3, até todos os vértices serem apagados do grafo.

No caso da estrutura cristalina do diamante (c-Si – ver FIG. 3.8), temos apenas anéis com 6 elementos (contendo 6 átomos e onde em cada átomo no cristal passam 12 anéis distintos) e os anéis tem um número par de elementos. No caso dos amorfos e líquidos, ocorre a presença de anéis com um número ímpar de elementos, indicando um desvio da estrutura tetraédrica, observada no cristal [68].

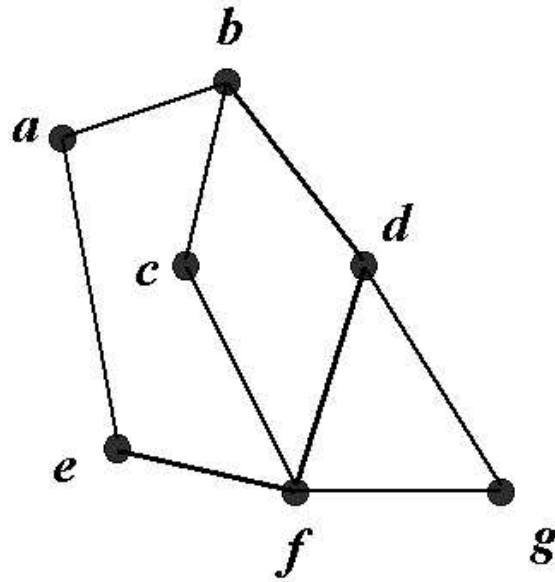


FIGURA 3.7 – Grafo com elementos a-g. Os anéis: $abcfea$, $abdfca$, $bdfeb$ e dgd são *SP rings*.

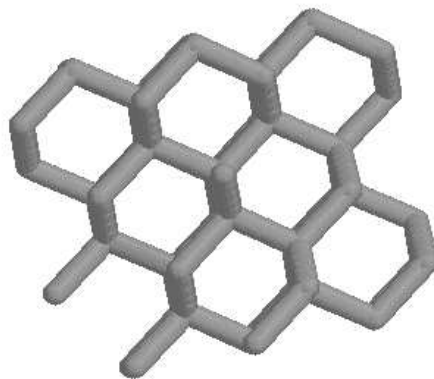


FIGURA 3.8 – Visão da estrutura do c-Si (cúbica diamante), onde se observa os anéis com 6 elementos na estrutura do diamante.

3.3 Propriedades Vibracionais

3.3.1 Autocorrelação das velocidades

A partir dos cálculos com dinâmica molecular [43,59], é possível explorar as propriedades vibracionais dos sistemas através da determinação da função de autocorrelação das velocidades e da densidade de estados de fônons. Implementamos uma série de utilitários que permitem a partir do histórico da dinâmica molecular no SIESTA determinar as propriedades vibracionais. Estamos particularmente interessados na função de autocorrelação da velocidade $C_{VV}(t)$, cuja definição é [43]:

$$C_{VV}(t) = \langle \vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0 + t) \rangle \quad (3.6)$$

onde \vec{v}_i = velocidade do átomo i .

Podemos visualizar na FIG. 3.9 como é realizado o cálculo da função de autocorrelação da velocidade. Inicialmente fazemos uma dinâmica de equilíbrio para que os cálculos sejam realizados no sistema em equilíbrio. Em seguida, fazemos uma simulação em um tempo total igual ao de correlação (no nosso caso usamos $t = 0.2$ ps), onde os valores das velocidades nas 3 direções de todos os átomos são armazenados em vetores e calculamos $\vec{v}_i(t_0)$. $\vec{v}_i(t)$ para todos os átomos.

Faz-se outra simulação de equilíbrio em um tempo ($t = 1$ ps) de modo a escolhermos outra origem temporal (t_0) independente. Novamente são geradas e armazenadas as velocidades e calculamos $\vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t)$. Esse processo é repetido N vezes (onde N é o número de amostras). Finalmente, realizamos uma média sobre o vetor $C_{VV}(t)$ normalizando em relação ao número de átomos e a $C_{VV}(t=0)$.

As simulações com dinâmica molecular foram realizadas a NVT (número de partículas, volume e temperatura constantes), onde para a dinâmica utilizamos a cadeia de Nosé-Hoover junto com o algoritmo de *leapfrog* [43,59]. O tempo de integração foi de 0.2fs com um sistema de 64 átomos.

As origens temporais de cada amostra foram tomadas distantes 0.1 ps, de modo a garantir que fossem independentes e minimizar o erro estatístico. Foi considerado um total de 500 amostras. O tempo de correlação foi de 0.2 ps. Dentre os diversos algoritmos para se determinar a função de autocorrelação [43,60] optamos por um onde o cálculo é realizado durante a simulação de dinâmica molecular conforme vemos na FIG. 3.9.

Obtidos os resultados das funções de autocorrelação da velocidade, o próximo passo é estimarmos a densidade de estados de fônons através do cálculo da transformada de Fourier-Cosseno da função de autocorrelação. Para esse cálculo utilizamos o método de Filon [43,69] e truncamos a função de autocorrelação da velocidade em $t_{\text{correlação}} = 0.2$ ps [70]. Vale ressaltar que tal cálculo é apenas uma estimativa da densidade de estados.

Nossos resultados para a densidade de fônons do Si líquido estão em boa concordância com outros cálculos *ab initio*, mas é significativamente diferente dos obtidos via potencial empírico, como por exemplo, o Stinlinger-Weber (SW). É possível identificar na FIG. 3.10 b alguns modos vibracionais que refletem os efeitos das ligações covalentes, como por exemplo, o pico em torno da frequência 40 meV, que é próximo dos modos vibracionais óticos do c-Si.

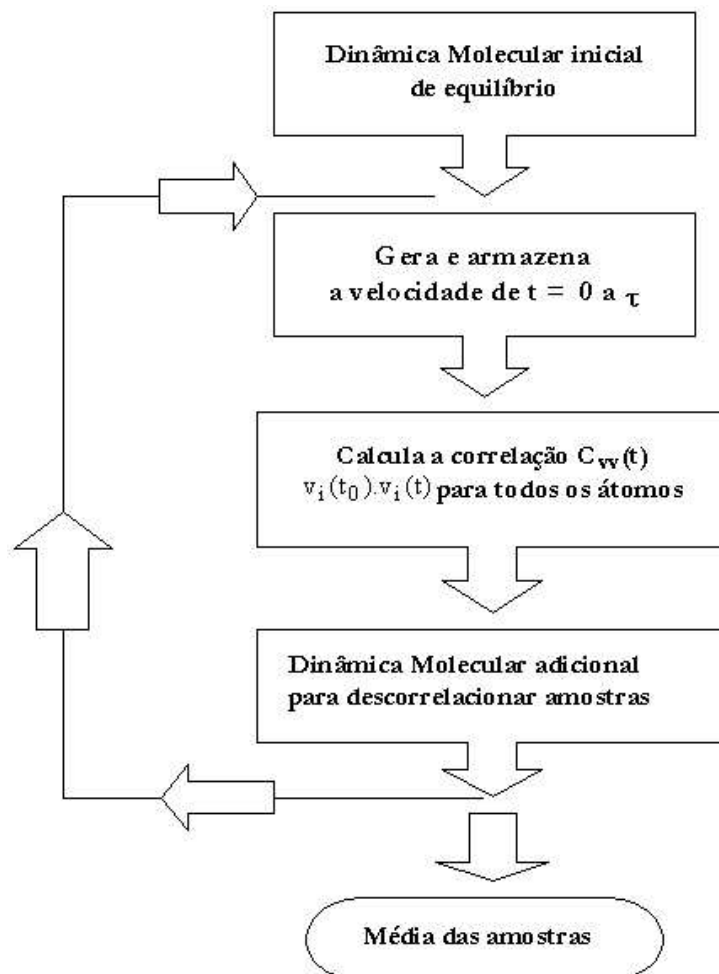
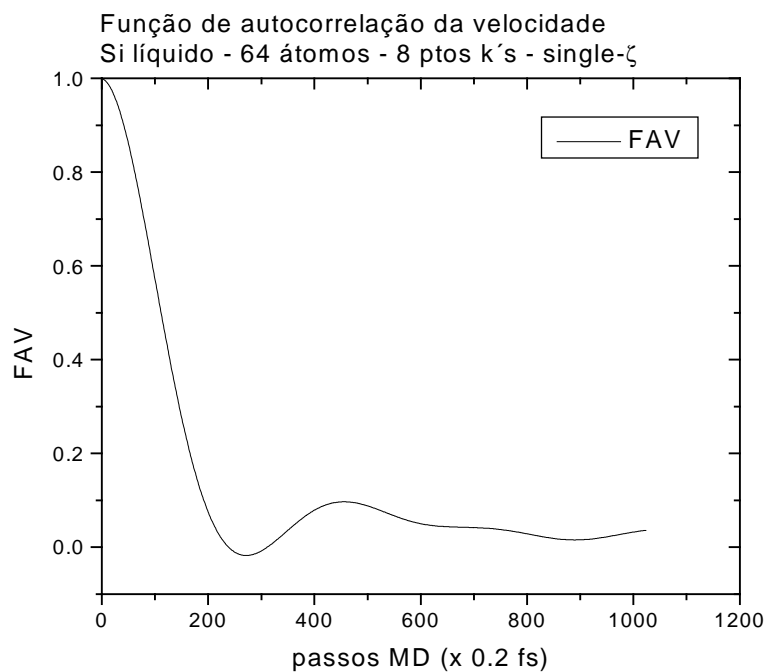
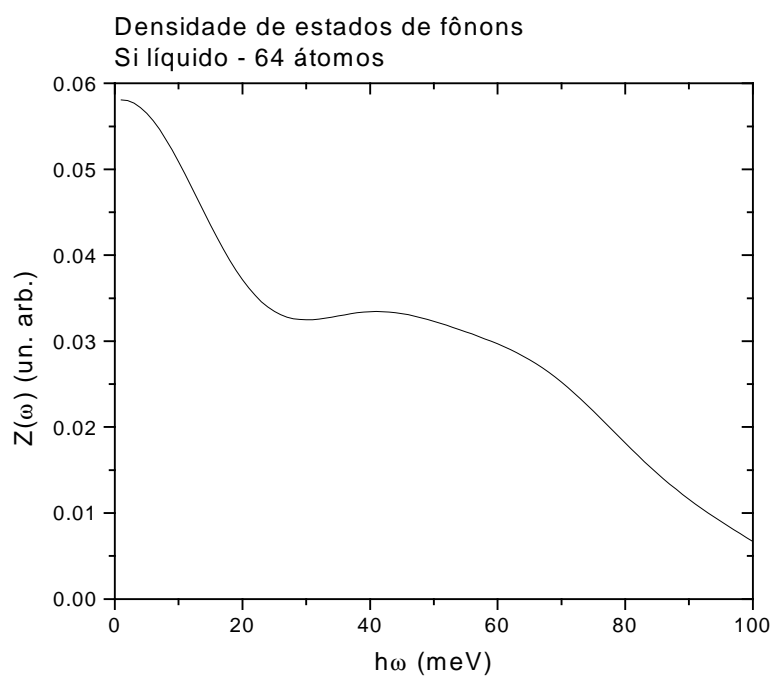


FIGURA 3.9 - Algoritmo para o cálculo da função de autocorrelação.



(a)



(b)

FIGURA 3.10 - Propriedades vibracionais do Silício líquido obtido utilizando o SIESTA.

(a) Função de autocorrelação da velocidade. (b) Densidade de estados de fônons.

3.3.2 Matriz dinâmica

Outro método bastante utilizado para obtermos os modos vibracionais dos sistemas é o cálculo da matriz dinâmica, ou matriz da segunda derivada da energia (Hessiana). Utilizando-se a aproximação harmônica, ou seja, assume-se que a força \vec{F} e a energia potencial V podem ser aproximadas por [71]:

$$\vec{F} = -k(\vec{r} - \vec{r}_{eq}) \quad (3.7)$$

$$dV = \vec{F}d\vec{r}, \text{ tal que } V = \frac{1}{2}k(\vec{r} - \vec{r}_{eq})^2$$

onde os vetores \vec{r} e \vec{r}_{eq} são as posições instantâneas e de equilíbrio e k , a constante de força. Podemos obter as frequências vibracionais a partir da matriz Hessiana \vec{V} , cujos elementos V_{ij} são dados por:

$$\vec{V}_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \quad (3.8)$$

onde m_i é a massa do átomo i e ∂q_i é o deslocamento do átomo i nas direções x , y e z .

Vemos que para obtermos a matriz, são necessários $2 \times (3N-6)$ deslocamentos, onde N é o número de átomos. Isso porque, para cada átomo é necessário deslocá-lo nas 3 direções e em dois sentidos (positivo e negativo).

Resolvendo-se a equação matricial : $\vec{V}\vec{U} = \vec{\lambda}\vec{U}$, onde \vec{U} é a matriz dos autovetores e $\vec{\lambda}$ é o vetor dos autovalores tal que [13]:

$$\lambda_k = (2\pi\nu_k)^2 \quad (3.9)$$

onde λ_k é o k -ésimo autovalor e ν_k é a k -ésima frequência vibracional.

Na FIG. 3.11 apresentamos um cálculo das frequências vibracionais de fônons a partir da diagonalização da matriz dinâmica para o caso do Carbono na estrutura do diamante. Foram utilizadas células com 64 átomos e a base DZP. Os resultados essencialmente reproduzem a densidade de estados vibracionais obtidos em outros cálculos *ab initio* [72] e os resultados experimentais [73].

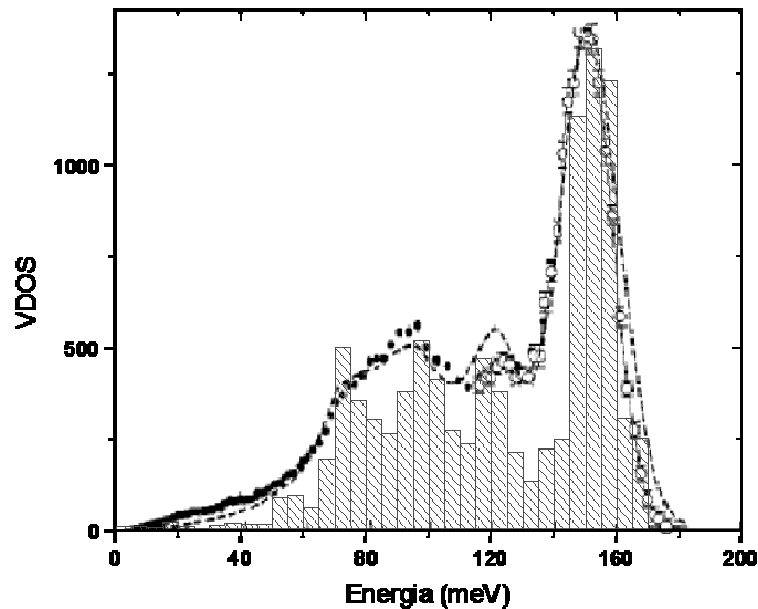


FIGURA 3.11 - Propriedades vibracionais do Carbono diamante obtido utilizando o SIESTA a partir da matriz dinâmica (histograma). Dados experimentais obtidos da Ref.[73].

3.4 Propriedades termodinâmicas

Existe um grande interesse na aplicação dos métodos de Monte Carlo e Dinâmica Molecular em Física da Matéria Condensada para a determinação de parâmetros termodinâmicos em sólidos e líquidos. Em particular para o silício, o conhecimento de propriedades como a energia livre e entropia é de fundamental importância na determinação de diagramas de fase, na formação e migração de defeitos e no entendimento do processo de fusão e cristalização. Sendo que, por exemplo, no caso do silício amorfo, foi feito um grande esforço no entendimento de como a estrutura (desordem) influencia suas propriedades eletrônicas. Todavia, pouca atenção foi dada à investigação das propriedades termodinâmicas do a-Si.

Contudo, tanto a Dinâmica Molecular (DM) quanto Monte Carlo (MC) não permitem obter diretamente das simulações as propriedades em que estamos interessados : a energia livre e a entropia absoluta, já que essas propriedades dependem do volume total

do espaço de fase ocupado pelo sistema, não apenas das coordenadas de posição e momento[74-75].

Para entendermos melhor esse problema, existe na literatura uma famosa analogia com o problema de um explorador que deseja conhecer a profundidade de um rio [75] [ver FIG. 3.12]. Uma das formas de o explorador conhecer a profundidade do rio é escolher pontos aleatórios no rio, medindo sua profundidade e a média de seus resultados será a profundidade média do rio. Equivalentemente quando fazemos uma simulação com MC, onde escolhendo aleatoriamente pontos no espaço de fase obtemos propriedades que dependem das coordenadas de posição e momento das partículas (Pressão, Energia Interna, etc.) através de médias sobre essas coordenadas [ver FIG. 3.12.a]. Outra maneira é o explorador usar um barco e ir medindo a profundidade dinamicamente, da mesma maneira que em DM, onde obtemos as propriedades relativas às coordenadas do espaço de fase diretamente da dinâmica [ver FIG. 3.12.b].

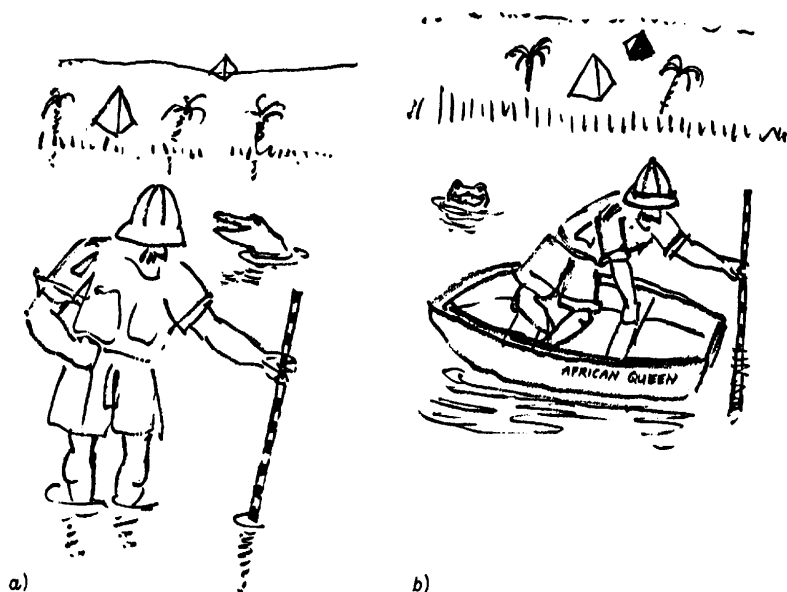


FIGURA 3.12 – Analogia dos cálculos de métodos computacionais com a determinação da profundidade do rio pelo explorador. Em (a) Monte Carlo (Algoritmo de Metropolis) e (b) Dinâmica Molecular (ver texto). Extraída de D. Frenkel, *Molecular Dynamics Simulations of Statistical Mechanical Systems*, edited by G.Cicotti and W.G. Hoover, North-Holland, Amsterdam, (1986).

Note que em ambos os métodos o explorador consegue obter diretamente a profundidade média do rio, mas não tem qualquer informação direta a respeito da área total do trecho rio. Como nos métodos de MC e DM onde facilmente obtemos das simulações propriedades que dependam das coordenadas do espaço das fases (volume, temperatura, energia), mas não obtemos diretamente das simulações as propriedades que dependam do volume total do espaço das fases (Entropia e Energia Livre.).

Nesse sentido, tornou-se atual o interesse em desenvolver métodos que permitam determinar a entropia e energia livre através de MC e DM [74-76]. Vamos agora descrever alguns desses métodos.

3.4.1 Aproximação Harmônica (*Quasi-harmonic* e *local harmonic*)

Como vimos na seção 3.2.2, na aproximação harmônica, a descrição completa do sistema é dada por uma matriz dinâmica que depende das constantes de força. Os autovetores e autovalores obtidos da diagonalização dessa matriz permitem calcular a densidade de estados e propriedades termodinâmicas. Como por exemplo, a entropia [71,77]:

$$S(T) = k_B \int d\omega g(\omega) \left\{ (x/2) / \tanh(x/2) - \ln[2 \sinh(x/2)] \right\} \quad (3.10)$$

onde T é a temperatura, $g(\omega)$ a densidade de estados e $x = \hbar\omega/k_B T$ e a integral é sobre todas frequências ω positivas. Os métodos *quasi-harmonic* e *local harmonic* são extensões da aproximação harmônica para incluirmos parcialmente os efeitos anarmônicos. Nesses métodos as vibrações do sistema são tratadas somente até a segunda ordem dos deslocamento. Maiores detalhes sobre os métodos *quasi-harmonic* e *local harmonic* podem ser obtidos em [71,78].

A aproximação harmônica apresenta dois problemas cruciais. O primeiro computacional, pois é necessário diagonalizar matrizes da ordem de $3N \times 3N$, o que pode tornar as simulações dispendiosas computacionalmente e a segunda é o fato de nessa aproximação não incluirmos todos os efeitos anarmônicos.

3.4.2 Integração Termodinâmica (*Thermodynamic Integration*)

A Integração Termodinâmica (I.T.) é um dos métodos mais utilizados em Dinâmica Molecular e Monte Carlo para determinarmos a energia livre [75]. A idéia da I.T. é calcular a diferença da energia livre de Helmholtz (ΔF) entre o sistema de interesse (descrito por um Hamiltoniano $H_{\text{sist. int.}}$) e um sistema de referência (descrito por um Hamiltoniano H_{ref}) cuja energia livre de Helmholtz é conhecida (gás ideal, oscilador harmônico, etc.). Para encontrarmos ΔF , os sistemas (de referência e de interesse) são acoplados através do Hamiltoniano [79]:

$$H(\lambda) = \lambda H_{\text{sist. int.}} + (1 - \lambda) H_{\text{ref.}} \quad (3.11)$$

onde λ é um parâmetro de acoplamento que varia de 0 a 1.

A energia livre em função do parâmetro λ é dada por :

$$F(\lambda) = -k_B T \ln Z(\lambda) \quad (3.12)$$

onde Z é a função de partição e expressa por:

$$Z(\lambda) = \int d\Gamma e^{-H(\lambda)/k_B T} \quad (3.13)$$

onde a integral é sobre todo o espaço das fases.

As expressões (3.12) e (3.13) não podem ser escritas diretamente em termos de médias estatísticas das coordenadas do espaço das fases, mas felizmente suas derivadas em relação a λ , podem. Desse modo, temos:

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z} \int d\Gamma \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} e^{-H(\lambda)/k_B T} = \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (3.14)$$

Assim em $H(0) = H_{\text{ref}}$ e em $H(1) = H_{\text{sist. int.}}$ e ΔF é calculado por:

$$\Delta F = F_{\text{sist.int.}} - F_{\text{ref}} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda = W_{\text{qs}} \quad (3.15)$$

onde W_{qs} é o trabalho quase-estático realizado durante o processo. Com isso podemos encontrar $F_{\text{sist.int.}}$ por:

$$F_{\text{sist.int.}} = \Delta F + F_{\text{ref}} \quad (3.16)$$

Para calcularmos numericamente a integral na eq. (3.15) (via MD ou MC) devemos fazer diversas simulações de equilíbrio de acordo com eq. (3.11) para vários valores de λ fixo entre 0 e 1. Por isso, apesar de ser exata, a I.T. requer um gasto computacional bastante alto, pois para cada λ devemos fazer uma simulação de equilíbrio do sistema.

3.4.3 Ligação Adiabática (*Adiabatic Switching*)

Proposta por Watanabe e Reinhardt em 1990 [74] a Ligação Adiabática (L.A) é um método intrinsecamente de não-equilíbrio diferentemente da Integração Termodinâmica (I.T.) que é um método intrinsecamente de equilíbrio [54]. Aqui faremos uma discussão do método tal como proposto originalmente para o ensemble microcanônico e em seguida discutiremos sua implementação prática em simulações computacionais para os demais ensembles.

A proposta inicial do L.A. baseia-se no teorema de Hertz da invariância adiabática [74,80-81] para calcular a entropia absoluta. Esse teorema mostra que numa evolução lenta do hamiltoniano de interesse ($H_{\text{sist.int.}}$) para o sistema de referência (H_{ref}), o volume do espaço de fase Ω e sua entropia não variam [76].

Como a partir do teorema de Hertz podemos encontrar a energia livre e a entropia do sistema de interesse ?

Essa pergunta pode ser respondida a partir da análise da FIG. 3.13. Nela, vemos um sistema que chamaremos de sistema de referência com energia inicial E_{inicial} e volume de fase Ω , a energia deste sistema é conhecida analiticamente (por exemplo, um gás ideal ou um cristal de Einstein). O teorema de Hertz nos diz que ao fazer a ligação adiabática entre o sistema de referência e o de interesse o volume do espaço das fases se conserva. A relação entropia-energia no sistema de referência é conhecida e como a entropia também se conserva durante a ligação adiabática, podemos a partir dessas premissas determinar a energia e entropia do sistema que estamos interessados.

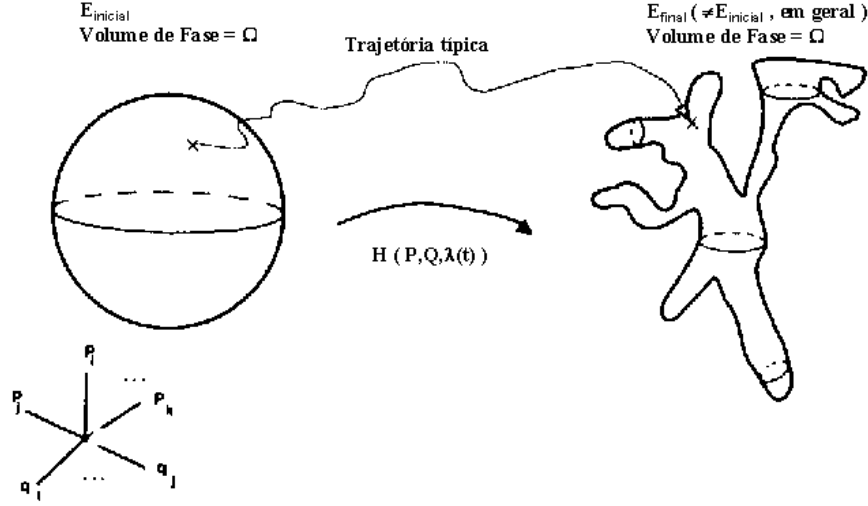


FIGURA 3.13 - Visualização no espaço de fase do processo adiabático. Superfície de energia E_{final} mapeada pela superfície de energia E_{inicial} , conservando o volume de fase Ω (Invariantes de Liouville e Hertz). Extraído de M. Watanabe e W.P. Reinhardt, PRL **65**, 3301 (1990).

No início do processo temos nosso sistema de referência com energia (E_{inicial}), hamiltoniano (H_{ref}) numa superfície de energia constante $\sigma(H_{\text{ref}}, E_{\text{inicial}})$, com um volume de fase dado por [79]:

$$V(E_{\text{inicial}}) = \int d^3 p^N d^3 q^N \Theta[E_{\text{inicial}} - H_{\text{ref}}(p, q)] \quad (3.17)$$

onde p, q são coordenadas do espaço das fases e Θ é uma função degrau.

No final do processo temos nosso sistema de interesse com energia (E_{final}), hamiltoniano ($H_{\text{sist.int}}$) numa superfície de energia constante $\sigma(H_{\text{sist.int}}, E_{\text{final}})$ e volume de fase $V(E_{\text{final}})$. Conhecida a relação entropia-energia dos sistema de referência e sendo essas relações dadas por:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (3.18)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e Ω dado por:

$$\Omega = \frac{V(E)}{h^{3N}} \quad (3.19)$$

sendo h a constante de Planck.

Como $V(E_{inicial}) = V(E_{final})$, pois o volume de fase se conserva durante o processo, temos acesso a relação entropia-energia do sistema de interesse. Isso permite calcular diretamente a entropia via trajetória clássica através de uma lenta ligação adiabática entre dois sistemas hamiltonianos ergódicos. Sendo que essa ligação é descrita pelo Hamiltoniano dependente do tempo $H(t)$ por:

$$H(\lambda(t)) = \lambda(t) \cdot H_{sist.int.} + (1 - \lambda(t)) H_{ref.} \quad (3.20)$$

onde $\lambda(t)$ é uma função de acoplamento dependente do tempo, que varia lentamente de 0 a 1, fazendo uma lenta ligação de H_{ref} para $H_{sist.ref.}$.

Se $\lambda(t)$ é adiabático, a superfície de energia E_{final} de $H_{sist.ref.}$ será precisamente mapeada pela superfície $E_{inicial}$ de H_{ref} com o mesmo volume de fase Ω (invariantes de Liouville e Hertz) [ver FIG. 3.13]. Assim, em princípio, com apenas uma trajetória podemos encontrar E_{final} e sua entropia correspondente, o que torna a L.A. do ponto de vista computacional mais atraente que a Integração Termodinâmica.

Em termos práticos, a ligação adiabática permite calcular o trabalho realizado dinamicamente durante o processo de ligação quase-estático entre os sistemas de referência e de interesse por (uma extensão da eq. 3.15):

$$W_{dyn} = \int_0^{t_{sim}} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial H}{\partial \lambda} \quad (3.21)$$

Entretanto, o cálculo do trabalho apresenta inerentemente dois tipos de erros quando realizamos simulações mais realísticas (quasi-adiabáticas). Podemos visualizar esses tipos de erros na FIG. 3.14. O primeiro tipo de erro é o erro estatístico (M_2), que como vimos ocorre pela condição de ergodicidade. Esse tipo de erro é relativamente fácil de se determinar, pois precisamos apenas calcular o desvio padrão (σ) dos resultados de N diferentes trajetórias de ligação independentes. O erro de uma função $f(x)$ (energia livre de Helmholtz, Gibbs) será:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [f(x_i) - \bar{f}(x)]^2} \quad (3.22)$$

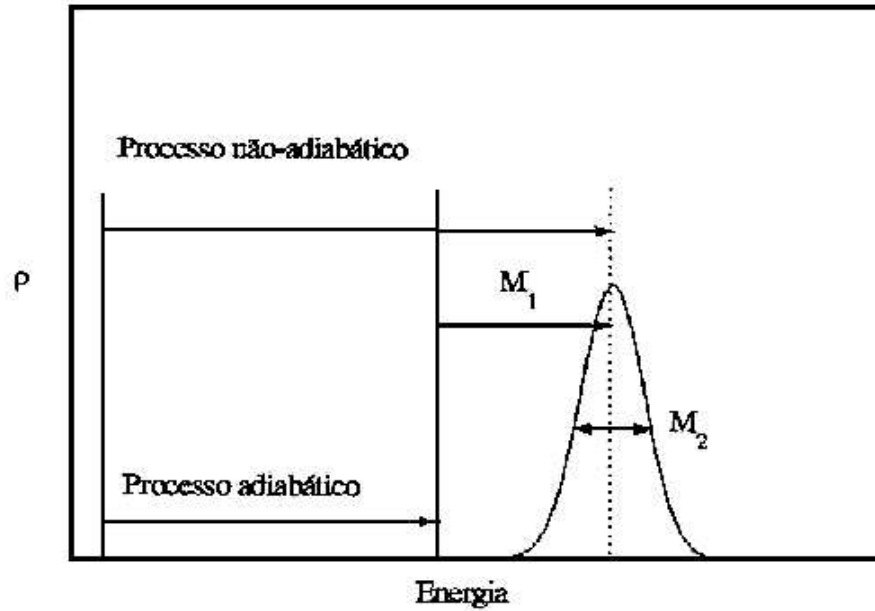


FIGURA 3.14 - Processos adiabático e quasi-adiabático. Erros que ocorrem em simulações mais realísticas: erro sistemático (M_1) e erro estatístico (M_2). Extraída de M. de Koning, *Determinação de energias livres através do método de ligação adiabática*, Tese de Doutorado, IFGW - Unicamp, Campinas-SP, (1997).

O segundo tipo de erro é o erro sistemático (M_1) que ocorre por causa da dissipação de energia (não-adiabaticidade). Tsao, Sheu e Mou [76] deduziram uma correção para estimar essa dissipação ao longo do processo quase-adiabático, mas tal correção não é muito eficiente. Em [82] de Koning e Antonelli mostraram uma maneira mais eficiente de calcularmos a dissipação.

Para isso, é necessário escolher cuidadosamente a função $\lambda(t')$, onde $t' = t / t_{\text{ligação}}$, pois ela terá que ter sua derivada em relação ao tempo de ligação simétrica. A função que utilizamos em nossos cálculos foi:

$$\lambda(t') = 1 - t' \quad (3.23)$$

onde com $\lambda(t')$ tendo a derivada simétrica, quando realizamos a ligação adiabática do sistema de referência para o sistema de interesse (ida) e vice-versa (sistema de interesse para o sistema de referência - volta), a diferença de energia entre a ida e a volta é:

$$\Delta W_{\text{ida}} = \Delta E + E_{\text{dissipada}} \quad (3.24)$$

$$\Delta W_{\text{volta}} = -\Delta E + E_{\text{dissipada}} \quad (3.25)$$

onde ΔE é o trabalho reversível.

Somando-se eq. 3.24 e 3.25, a energia dissipada é facilmente determinada:

$$E_{\text{dissipada}} = \frac{\Delta W_{\text{ida}} + \Delta W_{\text{volta}}}{2} \quad (3.26)$$

Dessa forma, conseguimos determinar o trabalho realizado para o processo quase-estático do sistema de referência para o sistema de interesse usando a eq. (3.21), e uma vez que conhecemos a energia livre do sistema de referência (ver apêndice), facilmente obtemos o valor da energia livre do sistema de interesse, tendo o controle dos erros inerentes a esse processo.

O método da ligação adiabática é bastante confiável, versátil e computacionalmente eficiente, tendo sido aplicado a vários sistemas físicos: H₂O no estado líquido [76], Sn nas fases α e β [83], no *bulk* de Cu [82]. Em particular, já havíamos usado a ligação adiabática com o método de Dinâmica Molecular para determinarmos as propriedades termodinâmicas do fenômeno ordem-desordem e de defeitos pontuais nas ligas Ni₃Al e Cu₃Au, obtendo resultados para energia livre, diferença ordem-desordem da entropia vibracional e energias de formação de vacâncias e anti-sítios com uma boa concordância em relação aos resultados experimentais [84].

3.4.4 Escalonamento reversível (*Reversible-scaling method*)

Em 1999, de Koning, Antonelli e Yip [85] propuseram um método alternativo e eficiente para o cálculo da energia livre a partir de simulações de processos fora do equilíbrio. Esse método é denominado Escalonamento reversível (*Reversible-scaling method*, que chamaremos simplesmente por RS). Ele se caracteriza por ser uma combinação otimizada dos métodos de ligação adiabática e parâmetros de acoplamento [85].

O método RS envolve o escalonamento reversível de maneira dinâmica da energia potencial de um sistema de interesse e permite determinar a energia livre sobre um largo intervalo de temperatura com apenas uma simulação.

Seja o nosso hamiltoniano de interesse dado por [85]:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.27)$$

onde \vec{r}_i e \vec{p}_i são os vetores posição e momento da partícula i e U_0 a energia potencial.

A energia livre de Helmholtz é dada por:

$$F_0(T_0) = -k_B T_0 \ln \left[\int_V d^{3N} r \exp(-U_0/k_B T_0) \right] + 3Nk_B T_0 \ln \Lambda(T_0) \quad (3.28)$$

onde T_0 é nossa temperatura de referência, k_B é a constante de Boltzmann e $\Lambda = (h^2 / 2\pi m k_B T_0)^{1/2}$ é o comprimento de onda térmico de de Broglie.

Vamos considerar o sistema escalonado H_{sc} que é obtido a partir de H_0 introduzindo-se um fator de escala $\lambda > 0$ na função da energia potencial [85-86]:

$$H_{sc}(\lambda) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \lambda U_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.29)$$

De modo que a energia livre correspondente a este hamiltoniano é dada por:

$$F_{sc}(\lambda, T) = -k_B T \ln \left[\int_V d^{3N} r \exp(-U_0/k_B T) \right] + 3Nk_B T \ln \Lambda(T_0) \quad (3.30)$$

onde o termo T está relacionado a T_0 e λ através de $T = \frac{T_0}{\lambda}$.

A dependência com a temperatura de $F_0(T)$ é diretamente relacionada à dependência de λ em relação a $F_{sc}(\lambda, T)$ para uma dada temperatura fixa T_0 [85-86] :

$$\frac{F_0(T)}{T} = \frac{F_{sc}(\lambda, T_0)}{T_0} + \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{T_0}{T} \quad (3.31)$$

Nossa estratégia é a de calcular F_{sc} usando o método de ligação adiabática estimando o trabalho reversível associado com o processo onde λ é alterada adiabaticamente em uma dada temperatura.

$$F_{sc}(\lambda, T_0) = F_{ref} + W_{qs}(\lambda) \quad (3.32)$$

onde: $F_{\text{ref}} = F_{\text{sc}}(\lambda_{\text{ref}}, T_0)$ é a energia livre do estado de referência (no nosso caso é a energia livre da configuração do Si em uma temperatura de referência) e $W_{\text{qs}}(\lambda)$ é trabalho realizado durante o processo quase-estático e calculado por:

$$W_{\text{qs}}(\lambda) = \int_{\lambda_{\text{ref}}}^{\lambda} d\lambda' \langle U_0 \rangle_{\lambda'} \quad (3.33)$$

Podemos estimar o trabalho quase-estático dinamicamente calculando durante a simulação a integral [85-86] :

$$W_{\text{dyn}}(t) = \int_0^t dt' \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t'} U_0(\vec{r}_1(t'), \dots, \vec{r}_N(t')) \quad (3.34)$$

partindo de $\lambda(t=0) = \lambda_{\text{ref}}$ que é o estado de referência com energia livre conhecida e indo até o estado final $\lambda(t_{\text{simulação}}) = \lambda_{\text{final}}$ que é o estado de interesse.

Sendo assim, utilizamos o método de ligação adiabática para encontrarmos a energia do sistema de interesse (sist. int.) em uma dada temperatura calculando o trabalho do processo quase-estático de um sistema de referência (por exemplo, o cristal de Einstein) para a configuração do sist. int. em uma temperatura T_0 . Uma vez conhecida a energia livre do sist. int. em uma dada temperatura, utilizamos esse sistema como referência e a partir do método do *Reversible Scaling* determinamos a energia livre do sistema de interesse para um largo intervalo de temperatura, a partir do cálculo do trabalho como descrito na eq. 3.33.

Como exemplo de aplicação das técnicas do AS e RS, calculamos inicialmente a energia livre do Si cristalino (cd-Si) usando o potencial de Tersoff e EDIP e utilizando células com 216 átomos. Esses resultados são apresentados na FIG. 3.15 e comparamos com os cálculos harmônicos obtidos por K. Moriguchi et al. e dados experimentais. Na FIG. 3.15 todos os dados têm como referência o valor da energia livre da fase cristalina em 300 K.

Os resultados obtidos pelo *Reversible Scaling* no enfoque de Monte Carlo (RS-MC) para o Si cristalino usando o potencial Tersoff estão em melhor concordância com os resultados experimentais do que os obtidos via aproximação harmônica por Moriguchi et al.[87] usando o mesmo potencial.

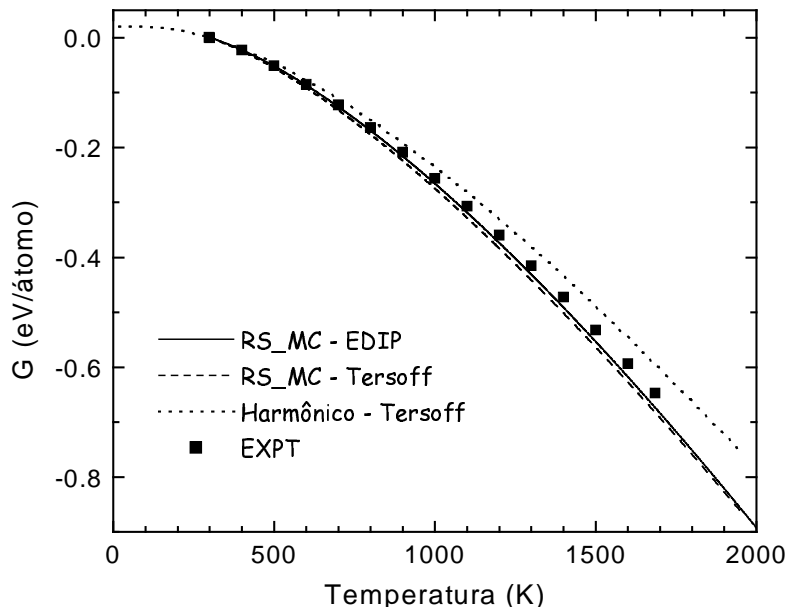


FIGURA 3.15 - Energia livre absoluta de Gibbs para o Si na fase cristalina com o potencial Tersoff. As linhas representam respectivamente o cálculo via RS-MC com o potencial EDIP (cheia), Tersoff (tracejado) e cálculo harmônico (pontilhado) e os quadrados os resultados experimentais.

No regime de baixas temperaturas, os resultados do RS-MC concordam com os cálculos harmônicos. Isso é esperado, uma vez que os efeitos de anarmonicidade em baixas temperaturas são desprezíveis. Contudo, no regime de altas temperaturas, os efeitos anarmônicos são importantes e devem ser considerados para haver uma melhor fidelidade em relação aos resultados experimentais. Nota-se também, que os cálculos do RS-MC utilizando o potencial EDIP estão em melhor concordância em relação aos resultados experimentais do que utilizando o Tersoff.

3.4.5 Termodinâmica *ab initio*

Com o constante aumento dos recursos computacionais disponíveis, cálculos de primeiros princípios vêm se consolidando como uma ferramenta poderosa, popular e versátil em Física da Matéria Condensada [15-16]. Em particular, o uso de métodos de pseudopotenciais com a Teoria do Funcional da Densidade vem permitindo estudos em

diversos tipos de sistemas (metais, isolantes, semicondutores, etc.) bem como em diversas situações (bulk, superfície, defeitos, etc.) [88-89].

Esse tipo de metodologia permite determinar com acurácia propriedades que dependem da energia total como, por exemplo: parâmetro de rede, energias de formação de defeitos, espectro de fônons, compressibilidade, etc. Entretanto apenas recentemente tornou-se possível calcular a energia livre e outras funções termodinâmicas de sólidos e líquidos utilizando-se cálculos *ab initio* em temperatura finita [89].

Apesar de a energia livre ser uma propriedade fundamental da Termodinâmica, a sua estimativa é bastante complexa e demanda um razoável tempo de computação [88-89]. Nesse sentido, existe um crescente interesse no desenvolvimento de novas técnicas computacionais para estimar da energia livre. Em especial, utilizando-se técnicas de primeiros princípios para estudos em processos de fusão [90], equilíbrio de fases [91] e concentração de defeitos [92].

Entre as áreas científicas que podem se beneficiar consideravelmente com essas técnicas estão, por exemplo, as Ciências da Terra e a Física das altas pressões. Sobre condições de extrema pressão e temperatura encontradas no interior de planetas, os estudos experimentais de equilíbrio de fases são extremamente difíceis, e as informações providas de cálculos *ab initio* seriam de grande valia [93]. Essas técnicas podem ser diretamente aplicáveis a estudos de fase entre sólido-sólido e ou sólido-líquido para silicatos e ferro, que são os principais constituintes do Núcleo e Manto da Terra. Além do mais, processos assistidos por defeitos têm um papel fundamental na convecção do manto terrestre, que é responsável pela deriva continental [93].

Podendo-se estimar a energia livre, então é possível calcular potenciais químicos e consequentemente solubilidades e as composições de coexistência de fases em sistemas de multicomponentes. Existe uma extensa literatura em cálculos de energia livre a partir de potenciais clássicos [94]. Em particular nas seções anteriores, descrevemos as técnicas de *Adiabatic Switching* [80,82] e *Reversible Scaling* [85,86]. Sendo que uma extensão dessas técnicas para cálculos de primeiros princípios seria de grande interesse e bastante competitiva do ponto de vista computacional.

Como foi visto, o cálculo das propriedades termodinâmicas (por exemplo: energia livre, entropia e calor específico) em função da temperatura com o método *Reversible Scaling*, requer basicamente dois passos: primeiro a determinação da energia livre na temperatura de referência e em seguida o cálculo da energia livre em função da temperatura.

Nosso enfoque para o cálculo da energia livre via cálculo de primeiros princípios foi utilizar o método *Adiabatic Switching* para determinar a energia livre de referência seguido de um cálculo utilizando o *Reversible Scaling* para determinar a energia livre em função da temperatura. Para isso, implementamos no código SIESTA ambas as técnicas. Dessa maneira, apenas uma simulação de equilíbrio é requerida, o que torna a metodologia atrativa computacionalmente, uma vez que cálculos de primeiros princípios demandam um alto custo computacional.

No cálculo do *Adiabatic Switching*, a energia livre para uma dada temperatura é determinada a partir do cálculo do trabalho realizado para transformar o hamiltoniano que descreve o sistema físico em um sistema de referência, cuja energia livre é conhecida previamente. Os sistemas de referências que implementamos no código SIESTA foram:

1. Cristal de Einstein (coleção de osciladores harmônicos)
2. Fluido Inverso 12
3. Gás Ideal

Como pode ser visto no apêndice, o primeiro sistema de referência é o candidato ideal para sistemas que estejam na fase sólida, enquanto que o Fluido inverso 12 é para sistemas na fase líquida. O gás ideal foi implementado para efeito de testes, mas sua utilização requer alguns cuidados uma vez que o gás ideal pode sofrer transições de fase durante o processo da ligação adiabática.

A implementação do método *Adiabatic Switching* requer a utilização de uma dinâmica que descreva o ensemble canônico (NVT – número de partículas, volume e temperatura constantes). Entre as opções de dinâmicas previamente implementadas no código SIESTA, a dinâmica de Nosé [95] era a única que satisfazia essa condição.

No entanto, é bastante conhecido que a dinâmica de Nosé não descreve o Cristal de Einstein [96] e o gás ideal apropriadamente. Sendo necessário implementar uma nova dinâmica no SIESTA que descrevesse todas as condições NVT necessárias. Em nossos cálculos, nós optamos em utilizar a dinâmica conhecida como Cadeia Massiva de Nosé-Hoover (CMNH) [96]. Maiores detalhes da CMNH podem ser vistos em [43,59].

Uma vez que a dinâmica de Massive Nosé-Hoover estava operacional, o método do AS foi implementado com as três opções para os sistemas de referência. Para testarmos as rotinas relativas ao AS, incluímos no SIESTA o potencial empírico EDIP que descreve o Si de modo a podermos rapidamente compararmos os resultados obtidos com o AS no

SIESTA com resultados que havíamos obtidos anteriormente com o Monte Carlo (ver Capítulo 4). Esses testes são exemplificados na FIG. 3.16. Em cada temperatura, utilizamos o volume de equilíbrio obtido via Monte Carlo.

Os resultados para o Si cristalino apresentados na FIG. 3.16 utilizando o mesmo potencial empírico indicam uma correta implementação tanto da dinâmica CMNH quanto do método do *Adiabatic Switching*. Para o cálculo *ab initio*, escolhemos a temperatura de referência em $T=100$ K para o Si cristalino e determinamos o trabalho realizado para irmos do Si cristalino *ab initio* para o cristal de Einstein com osciladores com frequências de 28 Trad.

O tempo total de ligação foi de 2 ps com o time step de 2 fs. Foram utilizados as bases Single Zeta (SZ) e a Double Zeta com polarização de *spin* (DZP) e pseudopotenciais otimizados obtidos da referência [38]. A célula computacional continha 64 átomos com condições periódicas de contorno. Apenas o ponto gama foi utilizado.

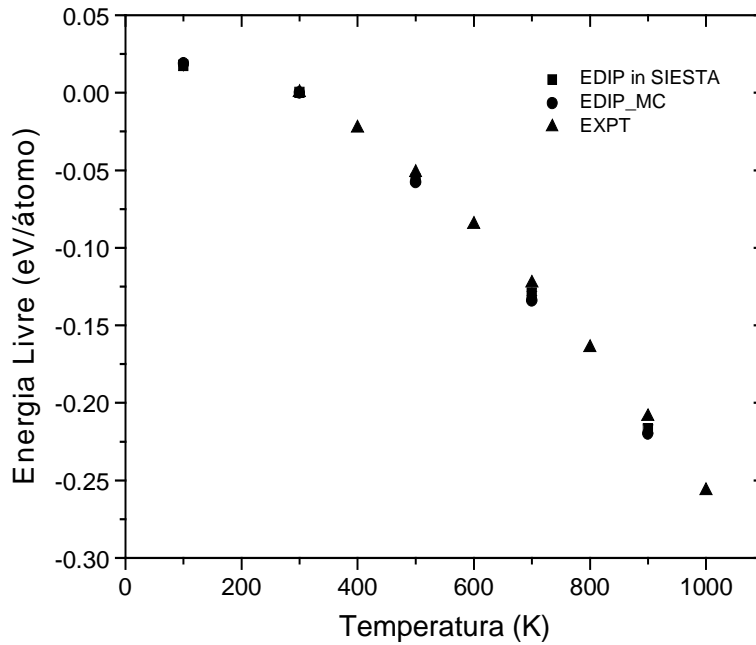


FIGURA 3.16 - Testes da implementação do *Adiabatic Switching* no código SIESTA utilizando o potencial empírico EDIP para descrever as forças e energias do Si cristalino. Os resultados da energia livre obtidos com a nova implementação (EDIP in SIESTA) são comparados com resultados prévios utilizando Monte Carlo (EDIP_MC) e resultados experimentais (EXPT).

Uma vez obtidas as energias livres de referências para o Si cristalino e líquido com o *Adiabatic Switching*, utilizamos a implementação do *Reversible Scaling* no SIESTA para calcularmos a energia livre em função da temperatura. Para um primeiro teste da implementação do RS utilizamos as dinâmicas com NVT constantes.

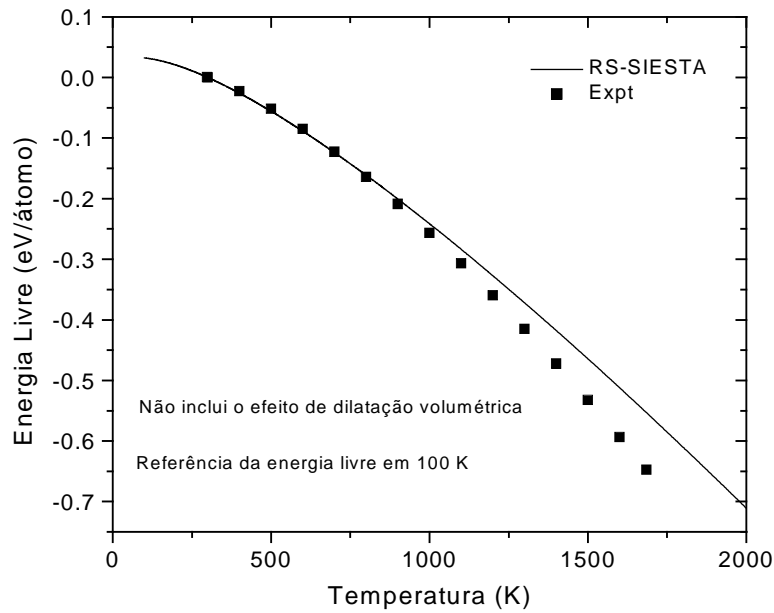
Os resultados para a energia livre e entropia do Si cristalino a NVT constantes são apresentados na FIG. 3.17. Note que como a temperatura de referência foi a 100 K, o volume do sistema não se alterava com o aumento da temperatura, dessa forma nesses resultados os efeitos de dilatação térmica não foram considerados. Nessas simulações utilizamos um tempo total de 2 ps com o tempo de integração de 0.2 fs, apenas o ponto gama foi utilizado e a base foi a Double Zeta com polarização.

Podemos notar na FIG. 3.17 que, no regime de baixas temperaturas, existe uma boa concordância com os resultados experimentais tanto para energia livre quanto para a entropia. Entretanto, no regime de altas temperaturas os efeitos anarmônicos tornam-se importantes e principalmente pelo fato de não estarmos incluindo os efeitos de dilatação, não é mais possível comparar nossos resultados com os resultados experimentais.

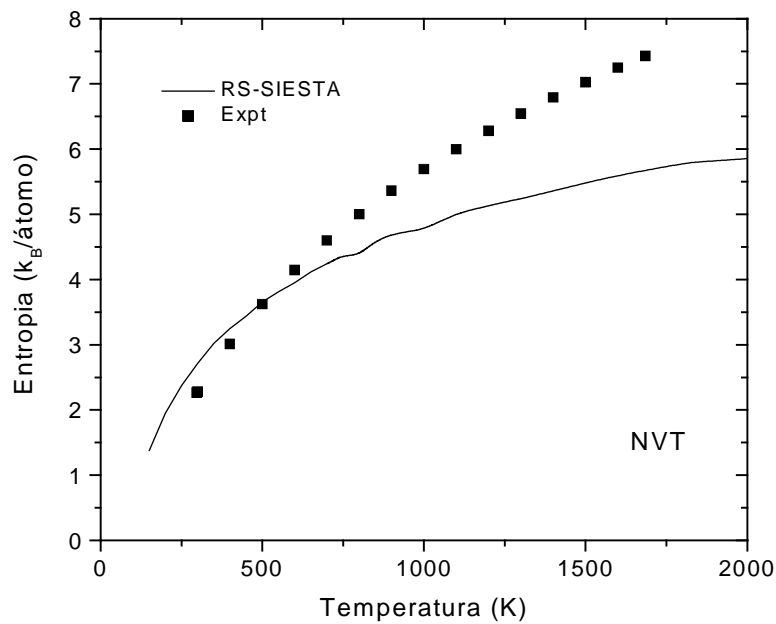
Para incluirmos os efeitos de dilatação térmica, é necessário realizar as simulações a NPT constantes. Entre as opções disponíveis no SIESTA existem a dinâmica de Parrinello-Rahman [97], que permite também a alteração da forma da célula computacional, e a opção *anneal* [43] que segue a mesma filosofia do Parrinello-Rahman. Além de utilizar ambas as alternativas, acabamos por implementar uma terceira que é a extensão da Cadeia Massiva de Nose-Hoover para o ensemble Isobárico-Isotérmico [96,98]. Essa última, de interesse para aplicações envolvendo líquidos.

Como ilustração do cálculo da energia livre no ensemble Isobárico-Isotérmico apresentamos na FIG. 3.18 o resultado para o Si cristalino. Foram utilizadas a base mínima (*single-Zeta*) e a dinâmica Parrinello-Rahman com Nosé. Note que os resultados no regime de altas temperaturas estão em melhor concordância com os resultados experimentais que os obtidos a partir de simulações no ensemble canônico.

Esses resultados demonstram a versatilidade, acurácia e eficiência das técnicas do *Adiabatic Switching* e *Reversible Scaling* em conjunto com simulações de primeiros princípios. Agora em princípio, será possível explorar a energia livre para sistemas mais complexos a partir de cálculos *ab initio* de maneira eficiente e acurada.



(a)



(b)

FIGURA 3.17 – Energia livre (a) e entropia (b) utilizando o método *Reversible Scaling* com o código SIESTA a NVT constantes. Note que os efeitos de expansão volumétrica não foram incluídos.

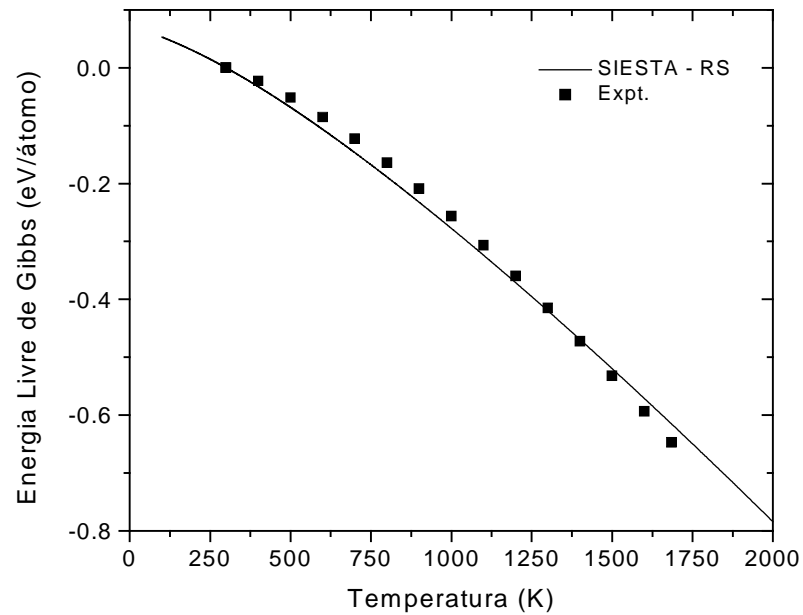


FIGURA 3.18 – Energia livre de Gibbs utilizando o método *Reversible Scaling* com o código SIESTA a NPT constantes. Neste cálculo, utilizou-se a base mínima, 64 átomos e o ponto gama.



Capítulo 4

Elementos de ordem na desordem:

Amorfos & líquidos

“ The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition. This could be the next breakthrough in the coming decade. The solution of the problem of spin glass in the late 1970s had broad implications in unexpected fields like neural network, computer algorithms, evolution, and computational complexity. The solution of the more important and puzzling glass problem may also have a substantial intellectual spin-off. Whether it will help make better glass is questionable ”

*P. W. Anderson em Science **267**, 1615(1995).*

Neste Capítulo, iniciaremos nossos estudos da ordem & desordem a partir do caso dos elementos de ordem em sistemas desordenados. Serão discutidas as gerações computacionais de sistemas desordenados (Si amorfo e líquido), suas propriedades estruturais e termodinâmicas. Em seguida, trataremos das questões relativas às transições vítrea e amorfo-líquido no Si.

4. Elementos de ordem na desordem

4.1 Introdução

Até o momento, foram discutidas as metodologias computacionais e as propriedades que podemos obter a partir das simulações. Iniciaremos neste capítulo, a aplicação dos métodos computacionais no estudo da ordem e desordem estrutural nos materiais. Iremos, pois, primeiramente, discutir o aspecto da ordem em desordem. Como caso de estudo, escolhemos o protótipo dos sistemas desordenados: o silício amorfo.

A ordem nos materiais cristalinos está intimamente ligada ao fato de que estruturas ordenadas são as que minimizam a energia livre em particular no regime de baixas temperaturas [8]. Nessas condições, os átomos e moléculas teriam preferência por estarem em estruturas ordenadas. No entanto, se aumentarmos a temperatura desses sistemas, estaríamos aumentando a desordem[7]. Esse aumento pode levar à fusão do cristal, e a outrora ordem cristalina é substituída pelas estruturas desordenadas dos líquidos [63].

De maneira oposta, se partirmos do sistema líquido e diminuirmos a temperatura, a estrutura móvel dos líquidos pode “congelar-se” em uma estrutura desordenada sólida, que denominamos sistemas vítreos. Cabe aqui a distinção entre sistemas amorfos e vítreos, o segundo é um caso particular do primeiro, onde vidro é o amorfo obtido a partir do resfriamento rápido do sistema na fase líquida.

Os materiais amorfos, em particular os semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados como o silício amorfo (a-Si), são caracterizados pela desordem em sua estrutura atômica. Entretanto, esses materiais não são completamente desordenados, mas possuem ordem de curto-alcance, apesar da ausência de ordem de longo alcance [62].

Uma visão da estrutura desses materiais seria a de átomos tetraedricamente coordenados com comprimentos e ângulos de ligação distribuídos em torno de um valor médio, diferente do cristal ideal onde esses comprimentos e ângulos são fixos. Sendo que as ligações covalentes entre os átomos nos semicondutores amorfos em média têm o mesmo número de primeiros vizinhos, comprimentos e ângulos de ligação que o semicondutor cristalino [62].

Experimentalmente, os semicondutores de a-Si são caracterizados por terem basicamente quatro primeiros vizinhos e uma pequena porcentagem de átomos

tricoordenados (três primeiros vizinhos), o que se caracteriza como um defeito de coordenação do tipo ligação pendente (*dangling bond*). Computacionalmente, para gerarmos estruturas amorfas é comum partirmos do material líquido que é então rapidamente resfriado. Com isso, algumas estruturas apresentam um outro tipo de defeito de coordenação, são as chamadas ligações flutuantes (*floating bond*), que equivalem a um átomo com mais de quatro vizinhos.

A principal pergunta no estudo dos materiais desordenados é como a desordem influencia as propriedades desses materiais. Sem a ordem de longo alcance, ocorre a perda da periodicidade da rede, e já não podemos utilizar a teoria cristalina de semicondutores, pois o teorema de Bloch (consequência direta dessa periodicidade) não é mais válido [62]. No caso dos materiais amorfos, a descrição é dada pelas ligações químicas entre os átomos, já que a estrutura local dos amorfos é muito similar ao caso cristalino devido à ordem de curto alcance.

Essa desordem, em particular a desordem atômica, tem forte influência nas propriedades eletrônicas desses materiais. Como esses semicondutores amorfo e cristalino têm ligações covalentes similares, suas estruturas eletrônicas também as serão. Contudo, pequenos desvios dos ângulos e comprimentos de ligações alargam a densidade de estados eletrônicos, criando os chamados estados de cauda (*band tails*), e levam à localização dos elétrons e buracos, bem como a um forte espalhamento de portadores [62] [ver FIG. 4.1].

Já os defeitos de coordenação levam a estados eletrônicos no *gap* entre as bandas de condução e valência (defeitos profundos), onde devemos falar em *pseudo-gap* ou *gap* de mobilidade [64]. Os defeitos de coordenação prejudicam a utilização desses materiais para uso em dispositivos eletrônicos. Nos anos 70, descobriu-se que as amostras de semicondutores amorfos hidrogenados (a-Si:H e a-Ge:H) tinham a densidade de estados no meio do *pseudo-gap* diminuída, conforme incorporavam o hidrogênio em sua estrutura [62]. A explicação vem de o fato de o hidrogênio passivar as ligações pendentes e/ou fracas. A diminuição da densidade de estados eletrônica (DOS) no *pseudo-gap* pelo hidrogênio, além do aspecto tecnológico, permitiu o estudo da dopagem nesses materiais.

Tecnologicamente esses semicondutores amorfos hidrogenados, apesar de terem uma condutividade menor que o cristalino (no caso de a-Si:H é 5 ordens de grandeza menor que o c-Si) [62], permitem a deposição em grandes áreas a um baixo custo. Dentre as aplicações, temos principalmente o uso em células fotovoltaicas, telas planas de cristal líquido, *scanners* óticos e máquinas copiadoras.

Apesar de aplicações do a-Si em escala comercial, muitas de suas propriedades ainda não são completamente compreendidas. Como, por exemplo, o efeito Staebler-Wronski [99], que consiste na degradação das células solares quando expostas à luz solar (decréscimo da fotocondutividade durante a iluminação), cuja explicação ainda está em aberto [100,101]. Devido à influência direta da desordem nas propriedades eletrônicas e por isso, seu apelo tecnológico, grande parte dos estudos em a-Si restringem-se a entender os aspectos eletrônicos desses sistemas, sendo que o estudo de sua termodinâmica ainda é muito pouco explorado.

Ao longo deste capítulo, discutiremos a geração computacional de sistemas desordenados (amorfo e líquido). Apresentaremos as propriedades estruturais e termodinâmicas desses sistemas. Finalmente, nos concentraremos nos aspectos termodinâmicos do a-Si; em particular; no problema da transição vítrea e da natureza da transição líquido - amorfo em silício.

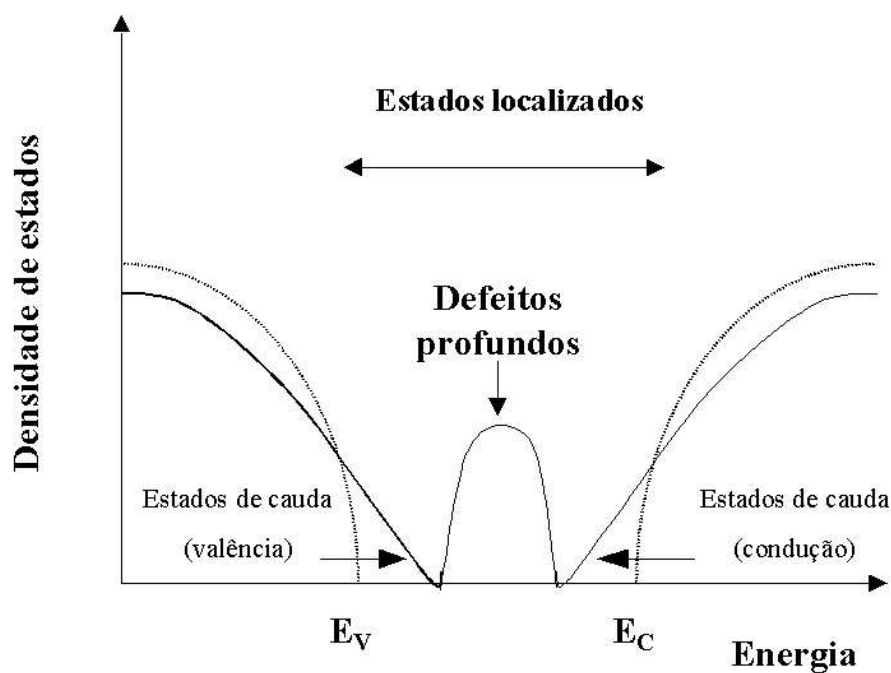


FIGURA 4.1 – Esquema da densidade de estados eletrônico (DOS) em um semiconductor amorfo (linha cheia) e cristalino (linha pontilhada) em função da energia (E). As bordas de mobilidade E_V e E_C separam os estados localizados dos estendidos. Nota-se a presença de estados localizados como os de cauda após a energia de valência (E_V) e antes da energia de condução (E_C) e os de defeitos profundos.

4.2 Geração de estruturas desordenadas

O primeiro passo para investirmos no aspecto da ordem na desordem é a geração das estruturas amorfas e líquidas e sua análise estrutural. Isto por si só já é um trabalho interessante e atual. Uma vez que, um grande esforço tem-se empregado para gerar modelos atômicos que satisfaçam aos requisitos experimentais dos sistemas desordenados. Para melhor compreendermos a maneira que foram geradas essas estruturas, iremos revisar algumas técnicas experimentais e computacionais. Em seguida, detalharemos a metodologia aqui utilizada para gerar amostras de a-Si e l-Si computacionalmente [63].

4.2.1 Preparação de sólidos amorfos

4.2.1.a Experimental

Experimentalmente existem diversas técnicas para a preparação de sólidos amorfos. Podemos ver na FIG. 4.2 algumas técnicas básicas :

- (a) resfriamento lento (*slow cooling*): que a partir do material fundido num forno, resfria-se lentamente o material (10^{-4} a 10^{-1} K/s) simplesmente desligando ou abaixando de maneira programada a temperatura no forno [63]. Essa técnica é comum para materiais com uma forte tendência para formar vidros.
- (b) Resfriamento moderado (*moderate quenching*): para alguns materiais são necessárias taxas de resfriamentos maiores (10^1 a 10^2 K/s). Utilizando-se um banho de água e gelo para resfriar pequenos volumes do material fundido. Essa técnica é usada por exemplo para gerar o Se amorfo.
- (c) Rápido “*splat-quenching*” : essa técnica é muito usada para vidros metálicos, com taxas de resfriamento de 10^5 a 10^8 K/s. Consiste em resfriar o metal líquido pressionando a gota entre duas peças metálicas (a idéia de martelo sobre a bigorna).

- (d) Condensação da fase gasosa: essa é uma técnica utilizada para fazer filmes finos de a-Si. Esses materiais partindo do líquido, necessitam de taxas de resfriamento muito altas, que tecnologicamente ainda não são possíveis. Por isso utiliza-se a técnica de condensação dos materiais na fase gasosa, onde o fluxo de vapor do material se condensa sobre um substrato frio em uma câmara de vácuo. Existem diversas variações dessa técnica [102-103], sendo as mais comuns: o *rf-sputtering*, que consiste em remover o material de um alvo por bombardeamento na sua superfície a partir de íons em um plasma e a mais comumente usada o *glow discharge*, onde os filmes de a-Si e a-Ge são formados pela decomposição de gases como o SiH_4 e GeH_4 condensando sobre um substrato [102-103].

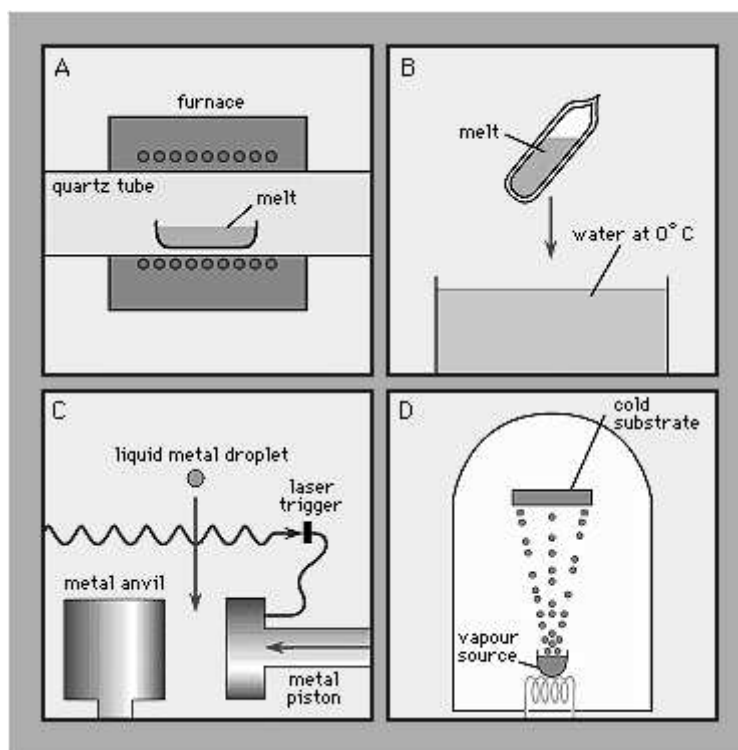


FIGURA 4.2 – Diagrama de algumas técnicas experimentais para preparação de sólidos amorfos. (a) esfriamento lento (*slow cooling*), (b) Resfriamento moderado (*moderate quenching*), (c) Rápido “*splat-quenching*” e (d) Condensação da fase gasosa. Extraído da referência 63.

4.1.2.b Computacional

Tendo descrito algumas técnicas experimentais para obtenção de sistemas amorfos, é útil revisarmos a obtenção do ponto de vista computacional. O interesse em gerar modelos de estruturas amorfas vem desde da década de 30, quando os cristalógrafos voltaram suas atenções para os líquidos e sólidos amorfos. Em particular é nesta época que surge o modelo da rede contínua aleatória (*continuous random network* - CRN) atribuído a Zachariasen [104].

Para o a-Si, uma rede ideal tipo CRN deveria ter as seguintes características: cada átomo é coordenado tetraedricamente, os comprimentos de ligação são mantidos constantes e não se tem nenhuma ligação pendente (*dangling bond*). O primeiro modelo foi construído por Polk [105] em 1971, feito a mão usando *stick-ball model* [ver FIG. 4.3]. Com o modelo de Polk demonstrou-se que seria possível construir estruturas do tipo CRN com as distâncias dos primeiros vizinhos iguais e as distorções das ligações não aumentam quando a estrutura aumenta.

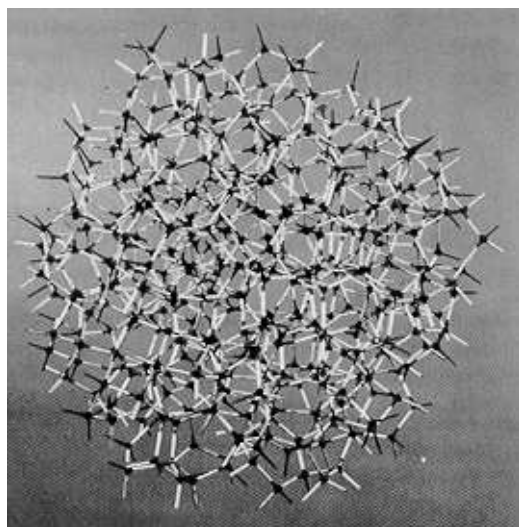


FIGURA 4.3 – Modelo do Polk construído em 1971. Extraído de [61].

Com a introdução dos computadores na criação de modelos de sistemas amorfos tornou-se possível construir estruturas de modo mais rápido, permitindo inclusive relaxá-las. Dentre as diversas técnicas e táticas da modelagem computacional de amorfos destacaremos [61]:

1. Algoritmo de Wooten, Winer, Weaire (WWW) [61,106] e híbridos [107, 108].
2. Resfriamento simulado via Monte Carlo (*annealing – quenching*) [64].
3. Resfriamento simulado via Dinâmica Molecular (mediante cálculos clássico e/ou *ab-initio*).
4. Monte Carlo Reverso

Sendo que, em nosso trabalho, utilizamos estruturas amorfos gerados através do método WWW e *annealing – quenching* via Monte Carlo.

1 – WWW

Este método cria uma rede contínua aleatória (CRN) com condições periódicas de contorno usando algumas regras básicas [61]:

1. Cada átomo é ligado a quatro vizinhos.
2. A energia total é dada pelo potencial de Keating [109], não considerando qualquer movimento vibracional.
3. O único grau de liberdade permitido é a transposição de ligações.
4. Utilizam-se as condições periódicas de contorno.
5. Método de Monte Carlo para rearranjos em temperatura finita, baseada na diferença de energia entre estruturas em equilíbrio.

Podemos visualizar o algoritmo WWW no diagrama da FIG. 4.4. Iniciamos o processo com a amostra na estrutura cúbica do diamante (ver FIG. 4.4–topo). Em seguida, em uma temperatura infinita, iniciamos o processo de randomização, a partir da troca ou transposição de ligações [106].

Essas transposições obedecem às seguintes regras: escolhem-se quatro átomos aleatoriamente, com a única restrição de formarem uma cadeia. Por exemplo, os átomos 1,2,5 e 6 no meio da FIG. 4.4. Com o intuito de minimizar as distorções da ligação (minimizar a tensão), trocam-se duas ligações mais paralelas possíveis, como as ligações dos átomos 1-2 e 5-6. Realiza-se a transposição, alterando-se as posições atômicas e relaxa-se a estrutura {ver meio da FIG. 4.4 – item b) [61].

Como estamos em uma temperatura infinita, todas as transposições serão aceitas. Entretanto, é necessário um número suficiente grande de transposições nessa fase

(randomização), pois a amostra eventualmente pode retornar à estrutura cristalina durante o processo de *Simulated Annealing* [110].

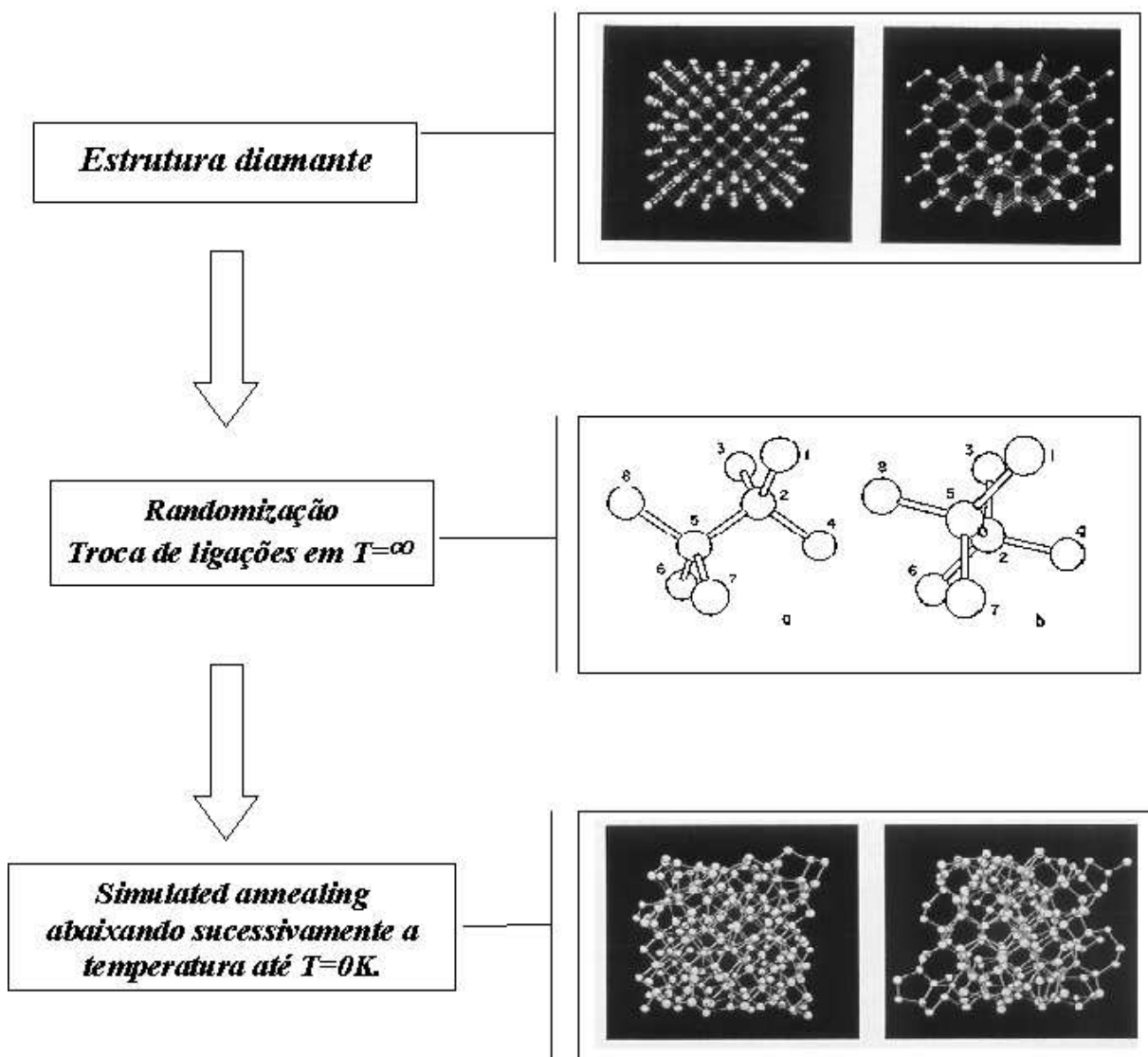


FIGURA 4.4 – Diagrama esquemático do Algoritmo WWW. No topo, o início do processo a partir da estrutura cúbica do diamante. No meio, o processo de randomização com a transposição de ligações. E embaixo, a estrutura final em $T=0K$.

Realizada a randomização, a estrutura é mantida por algum tempo em uma sequência de temperaturas finitas decrescentes até $T=0K$ [ver estrutura final na FIG. 4.4 – em baixo]. Em cada sequência, realiza-se o processo de transposição, mas agora

obedecendo às regras do algoritmo de Metropolis [58] e *Simulated Annealing* [110-111]. Trocam-se aleatoriamente duas ligações; deixa-se a estrutura relaxar; e comparam-se as energias das diferentes estruturas (antes e depois da troca). Se a nova estrutura tem energia menor, então a troca é aceita; se não, calcula-se a probabilidade $\exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$, onde ΔE é a diferença de energia entre as estruturas (dadas pelo potencial de Keating). Sorteia-se um número aleatório entre 0 e 1 e compara-se com a probabilidade. Se o número aleatório for maior que a probabilidade, a nova estrutura é rejeitada; se for menor, ela é aceita.

A proposta original desse modelo não apresenta defeitos de coordenação (ligações pendentes e ou flutuantes). No entanto, em alguns modelos híbridos como HM (Holender e Morgan) [107-108] é possível fazer grandes estruturas (10^5 átomos), mas com defeitos de coordenação. Neste modelo, o processo se inicia a partir de uma estrutura do tipo WWW e realiza o processo de *annealing*, usando dinâmica molecular com o potencial interatômico de Stillinger-Weber (SW) [44].

2. *Resfriamento simulado com Monte Carlo*

Um segundo procedimento que utilizamos para criar estruturas amorfas foi o método de Monte Carlo no ensemble isobárico isotérmico (discutido no capítulo 2). Iniciamos o processo com o sistema na estrutura cúbica do diamante com temperatura inicial (T_i) de 6000K. A escolha dessa temperatura deu-se por dois motivos: o primeiro é que a temperatura inicial deve ser maior que a temperatura de fusão do material (o material deve estar na fase líquida) e, no caso do potencial de Tersoff a temperatura de fusão é de 2547 K [Si] [64]. O segundo motivo é que essa temperatura leva a melhores resultados na construção de estruturas com a-Si [64].

Em seguida, o sistema evolui usando o método de Monte-Carlo até entrar em equilíbrio térmico. A temperatura diminui de ΔT , onde a variação da temperatura não foi mantida constante em todo o processo de resfriamento simulado. Na região próxima, a temperatura de fusão (~ 3000 K) ΔT foi mantido em 250 K e, fora dessa região, usamos um ΔT de 1000K. O evolução do processo de resfriamento simulado pode ser visto no FIG. 4.5.

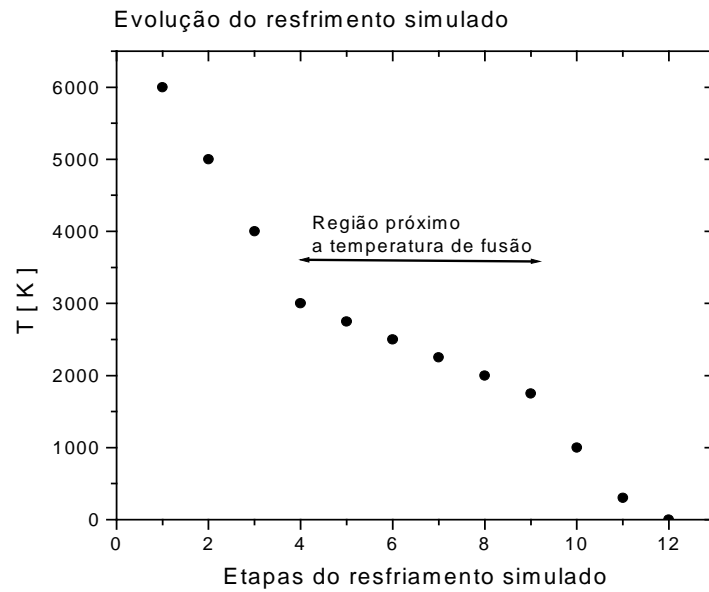


FIGURA 4.5 - Evolução do resfriamento simulado no equilíbrio.

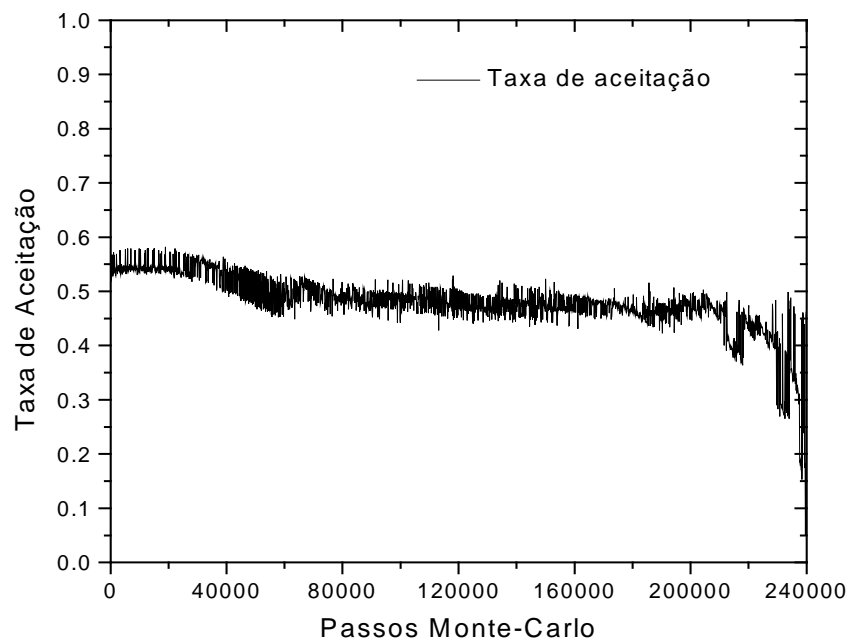


FIGURA 4.6 - Evolução da taxa de aceitação com o número de passos Monte-Carlo durante o processo completo de resfriamento simulado no equilíbrio.

Durante as simulações, foram monitoradas a energia por átomo, a densidade e a taxa de aceitação durante a realização do processo Monte Carlo. Exemplo típico da energia, densidade e a taxa de aceitação para uma simulação de 216 átomos de Si submetidos a uma pressão nula pode ser visualizada nas FIG. 4.6, 4.7 e 4.8.

Uma outra questão importante é o número de passos Monte-Carlo. Nas simulações realizadas, observamos que 20000 passos são suficientes para que a cada 100 passos a densidade convergir em $1.0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, conforme critério adotado por Venezuela em [64]. Podemos notar na FIG. 4.6 que a taxa de aceitação varia entre 0.40 e 0.60 durante grande parte do processo do resfriamento simulado (1 a 220000 passos Monte-Carlo), onde usamos o ajuste automático de δr_{\max} e δL_{\max} , conforme explicamos anteriormente. Já para os últimos 20000 passos, o sistema se encontra em uma temperatura próxima a 0K de modo que a probabilidade de aceitarmos uma mudança na configuração é muito pequena.

Em relação ao comportamento da energia, notamos um aumento muito rápido na energia (ver FIG. 4.7) nos primeiros passos Monte-Carlo, isso porque o sistema está em uma temperatura elevada (6000K). Mas, conforme abaixamos a temperatura, a energia diminui, o que significa que parte dos movimentos que levam à diminuição da energia estão sendo aceitos. A energia inicial é de -4.63 eV e a final de -4.37 eV, ou seja energia do sistema devido à desordem é de 0.26 eV por átomo neste exemplo com o Si.

O comportamento da densidade descreve como o volume está variando durante o processo de resfriamento simulado. A densidade inicial é a densidade experimental do Si, 2.33 g/cm^3 . Notamos na FIG. 4.8 que a densidade, durante o resfriamento simulado, diminui nos primeiros 10000 passos Monte-Carlo e depois estabiliza.

A seguir, mostraremos os resultados da análise das estruturas obtidas para o a-Si com a variação do efeito de tamanho da célula computacional, a variação da pressão e da taxa de resfriamento.

3. Resfriamento simulado via Dinâmica Molecular

Conforme podemos ver nas referências [43,59], a técnica de dinâmica molecular se baseia na integração das equações de movimento do sistema em estudo gerando trajetórias no espaços das fases compatível com ensemble estatístico de interesse [43].

Para geração de amostras amorfas com Dinâmica Molecular, toma-se o material em sua estrutura cristalina, eleva-se a temperatura de modo que o material se encontre na fase líquida, e realiza-se um resfriamento rápido até a temperatura de 0K.

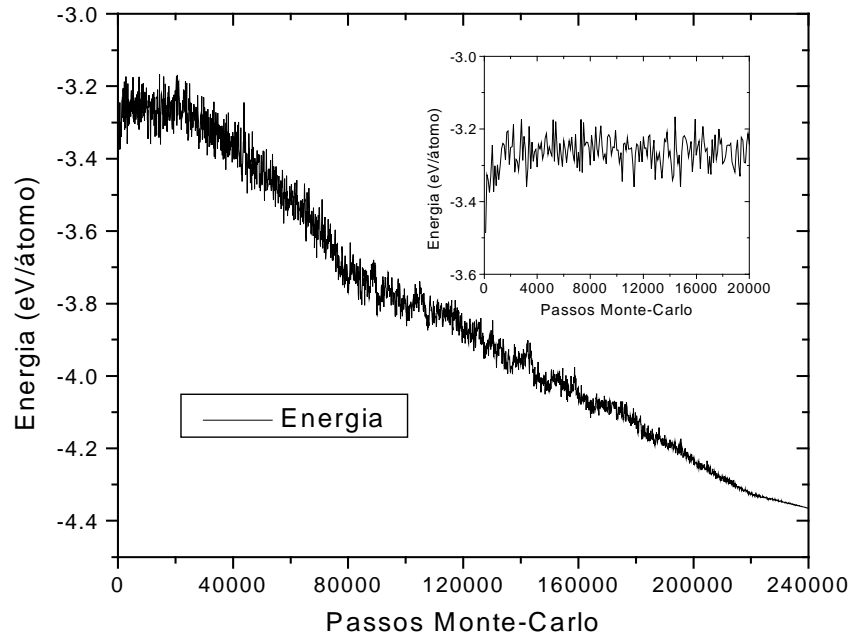


FIGURA 4.7 - Evolução da energia por átomo durante o processo de resfriamento simulado. (a) O processo completo e (b) os primeiros 20000 passos Monte-Carlo.

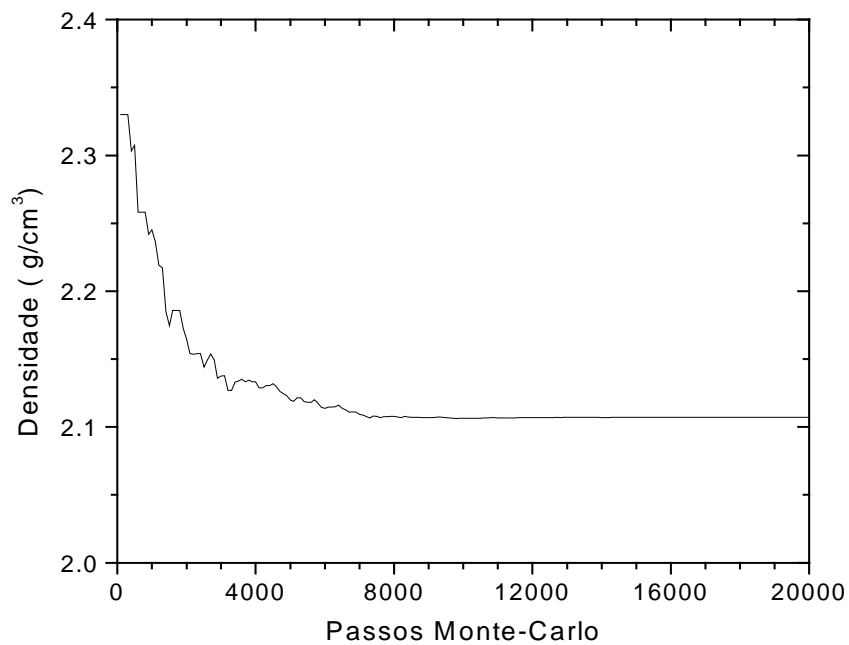


FIGURA 4.8 – Típica variação da densidade durante o processo de resfriamento simulado com o método de Monte Carlo.

4. *Monte Carlo Reverso*

A idéia no Monte Carlo Reverso é utilizar a distribuição radial obtida por experimentos ou simulações prévias e encontrar configurações atômicas que satisfaçam a esta distribuição de referência [112].

A metodologia utiliza o algoritmo de Metropolis, entretanto ao invés de otimizar a função energia (U), minimizamos a função χ^2 , dada por:

$$\chi^2 = \left| g_{ref}(r_i) - g_M(r_i) \right|^2 \quad (3.1)$$

onde g_{ref} e g_M , são respectivamente as funções radiais de referência e de uma dada configuração M no processo de Monte Carlo.

Desta forma, através de um processo iterativo, a cada passo Monte Carlo alteram-se as posições atômicas e calcula-se $g(r)$ e χ^2 . Se com as novas posições, χ^2 for menor que χ^2 do passo anterior (χ^2_{antes}), então aceitam-se as mudanças. Caso contrário, compara-se

um número aleatório com a função probabilidade $e^{\left(\frac{-\Delta\chi^2}{2\delta}\right)}$, onde $\Delta\chi^2$ é a diferença dada por $\Delta\chi^2 = \chi^2 - \chi^2_{antes}$ e δ é o desvio experimental no $g(r)$. Se o número aleatório for menor (maior) então aceita-se (rejeita) as novas posições. Maiores detalhes sobre esta metodologia podem ser obtidos nas referências [112-113]. Convém comentar que esta técnica pode levar a estruturas físicas pouco realistas [112-113].

4.3 Propriedades estruturais

Uma vez que obtivemos as estruturas do silício amorfo, devemos, pois, caracterizá-las estruturalmente. Compararemos as estruturas obtidas pelo resfriamento simulado (MC-EDIP) e pelo WWW.

4.3.1 Propriedades estruturais do a-Si obtido por MC-EDIP

Nesta seção, apresentaremos os resultados que obtivemos para as propriedades estruturais do a-Si via resfriamento simulado usando o método Monte Carlo com o

potencial EDIP e Tersoff. Utilizando-se o processo que descrevemos na seção anterior, foram estudados o efeito de tamanho, o efeito da pressão negativa e o efeito da taxa de resfriamento.

4.3.1.a Efeito de tamanho

Para verificarmos quanto nossos cálculos são suscetíveis à variação do tamanho do sistema, realizamos um estudo sistemático da distribuição radial, angular e a distribuição de primeiros vizinhos das estruturas de a-Si obtidas através do resfriamento simulado com cálculos realizados à pressão nula em células com 64, 216 e 1000 átomos a 300 K utilizando os potenciais EDIP e Tersoff.

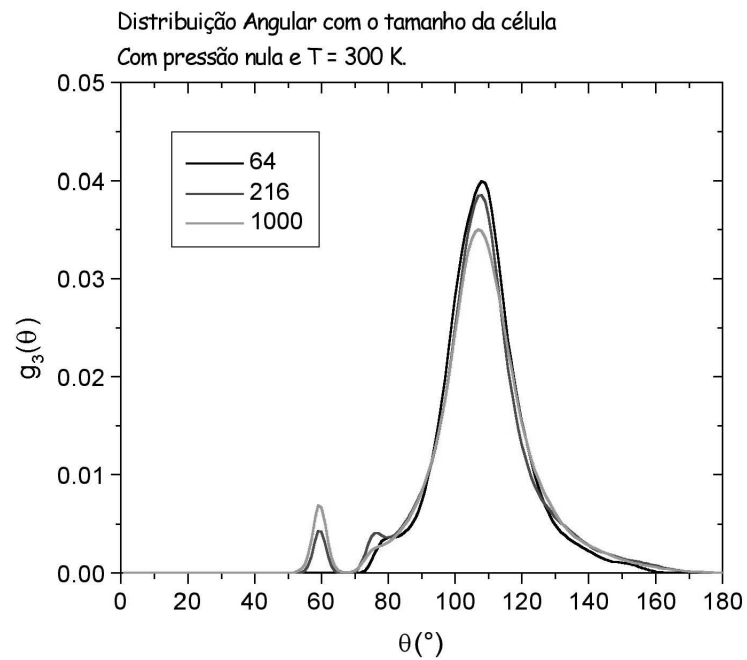
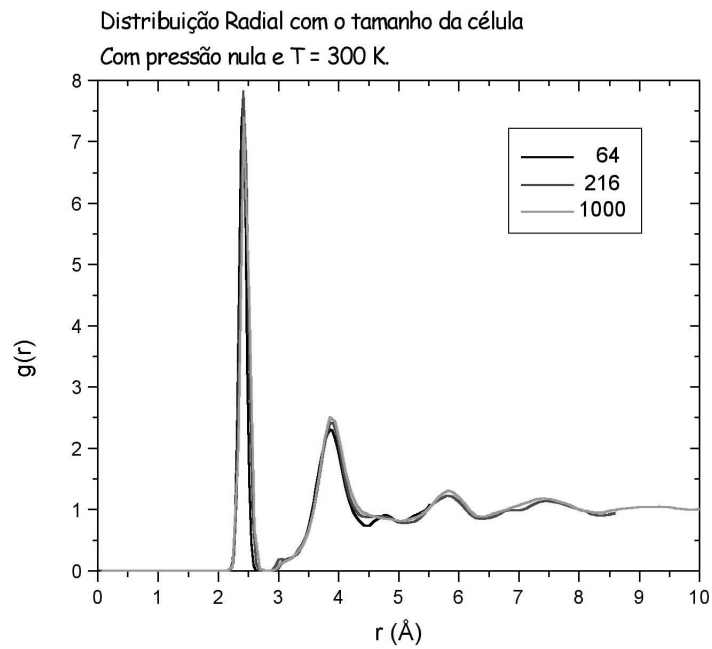
Na FIG. 4.9, apresentamos as distribuições radial, angular e de vizinhos. Em relação à distribuição radial, temos um aumento do raio de corte em função do aumento do tamanho da célula (ver TAB. 4.1) e o efeito se torna mais evidente em torno do segundo pico da distribuição, onde quanto maior o tamanho da célula mais intenso é esse pico (ver FIG. 4.9-a). Note-se que o alcance de $g(r)$ é diferente para células de tamanhos diferentes, uma vez que apenas distâncias da ordem de $L/2$ (onde L é o tamanho da caixa) contribuem para $g(r)$ [64].

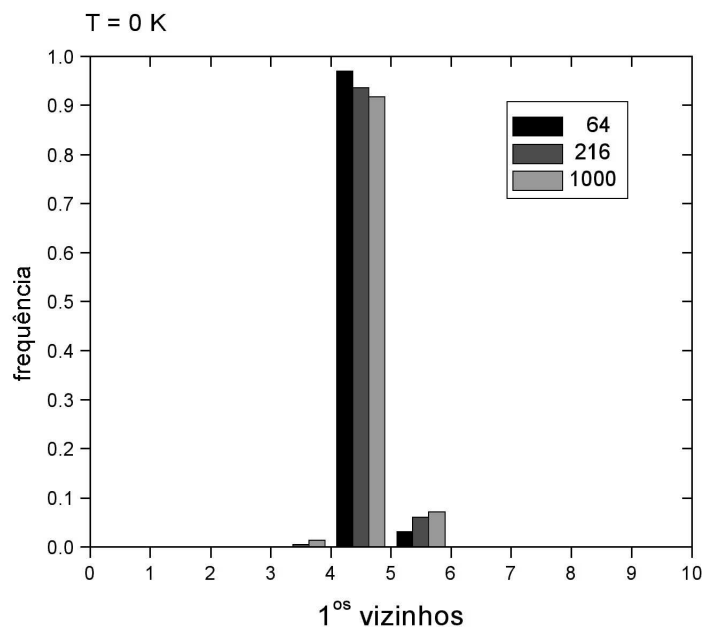
Tabela 4.1 – Resultados para o raio de corte (r_c), coordenação média (N_c) e ângulo médio de ligação θ , para simulações utilizando o potencial EDIP em relação ao tamanho da célula em $T=0K$.

Tamanho	r_c (Å)	N_c	θ
64	2.554	4.03	108.50
216	2.629	4.05	107.15
1000	2.691	4.06	107.46

As maiores diferenças devido ao tamanho da caixa vêm da distribuição angular (ver FIG. 4.9-b). Podemos verificar que em células com 64 átomos não aparece qualquer evidência em 57° que são picos pronunciados na distribuição angular de células com 216 e 1000 átomos. Ocorre uma supressão do pico em torno de 75° quando diminuimos o

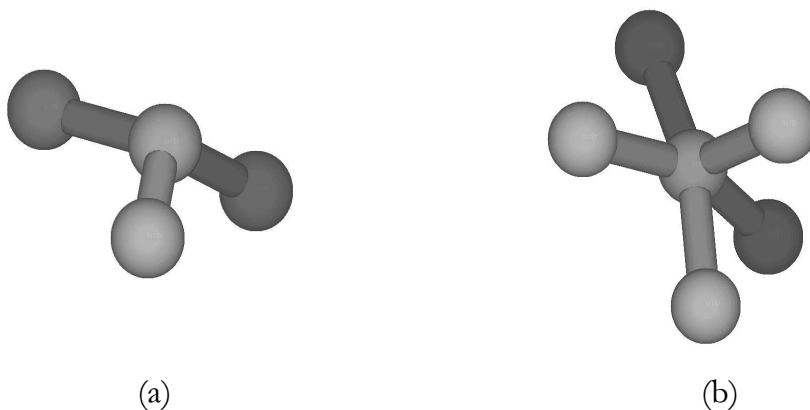
tamanho da célula. Ocorrendo inclusive uma diminuição do ângulo médio de ligação com o aumento da célula (ver TAB. 4.1).





(c)

FIGURA 4.9 – Efeito do tamanho da célula computacional sobre as propriedades estruturais das estruturas de a-Si obtidas via resfriamento simulado usando MC-EDIP. Distribuição radial em $T=300$ K(a), distribuição angular em $T=300$ K (b) e a distribuição de primeiros vizinhos em $T=0$ K(c) com células de 64, 216 e 1000 átomos.



(a)

(b)

FIGURA 4.10 – Defeitos de coordenação que comumente aparecem nas simulações com resfriamento simulado. (a) Ligação pendente (*dangling bond*) e (b) ligação flutuante (*floating bond*).

Isto é facilmente explicado observando o histograma da distribuição de vizinhos onde, para células com 64 átomos, temos poucos defeitos de coordenação, não apresentando átomos com ligações pendentes (*dangling bonds*) com coordenação três – ver FIG. 4.10-a), e sim apenas átomos super coordenados (coordenação cinco – ver FIG. 4.10-b). Sendo que, quanto maior o tamanho da célula, observamos um maior número de defeitos de coordenação.

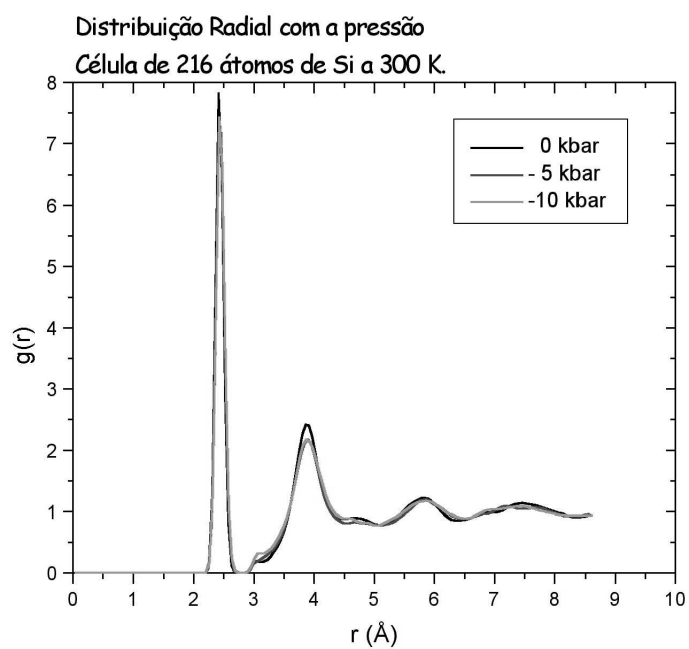
4.3.1.b Efeito da Pressão

De acordo com nossas simulações com o método de Monte Carlo e o potencial Tersoff e a partir de resultados anteriores obtidos por Venezuela, verificamos que a variação da pressão não altera significativamente as propriedades estruturais tais como as distribuições radial e angular, ocorrendo apenas variações nos raios de cortes (primeiro mínimo da distribuição radial - ver TAB. 4.2). Entretanto, para pressões negativas constatou-se uma diminuição da coordenação média dos átomos e no número de defeitos de coordenação e um aumento do ângulo médio de ligação (ver TAB. 4.2 e 4.3).

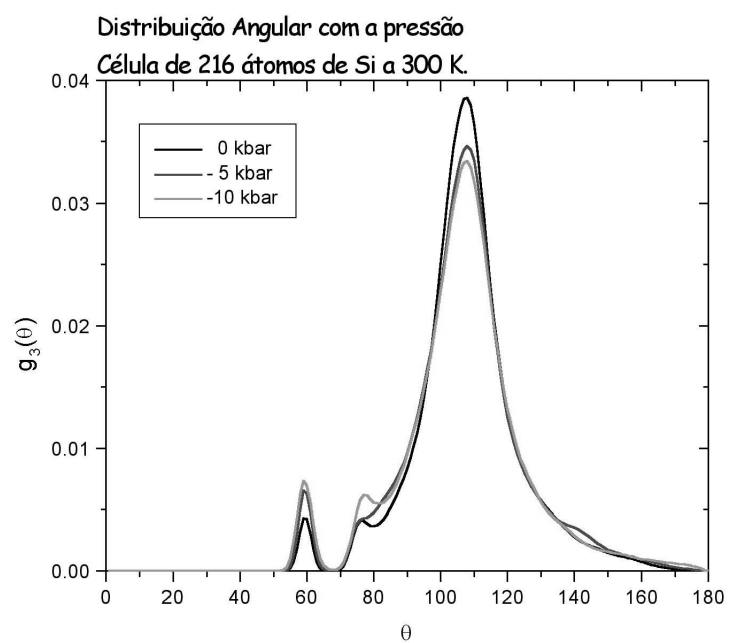
Aqui, apresentaremos um estudo similar mediante o potencial EDIP. Utilizamos células com 216 átomos e variamos os valores da pressão em 0, -5 e -10 kbar. Os resultados das propriedades estruturais podem ser observadas na FIG. 4.11 e na TAB. 4.2.

Podemos notar que, diferentemente do que ocorria com as estruturas obtidas usando o potencial de Tersoff, a inclusão da pressão negativa não diminui o número de defeitos de coordenação, mas aumenta o número desses defeitos (ver TAB. 4.3). A função distribuição radial não apresenta muitas diferenças com o aumento da pressão negativa, contudo observa-se uma diminuição do segundo pico de $g(r)$.

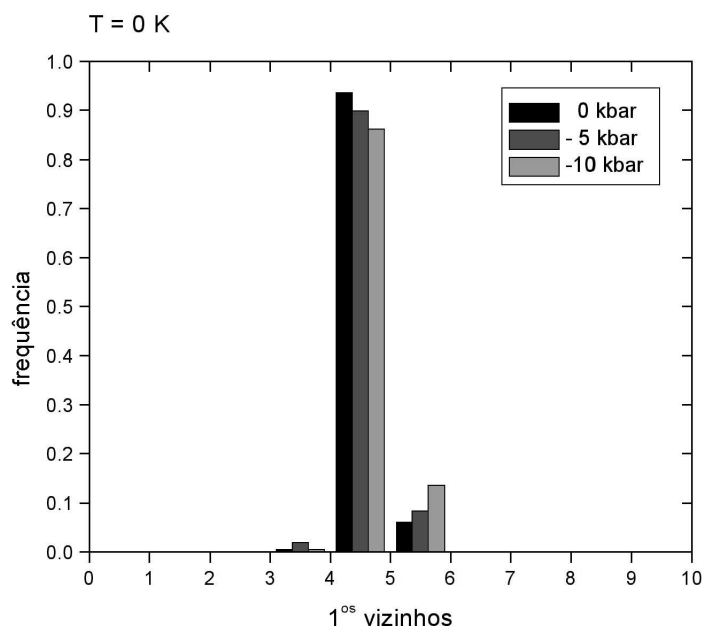
Em relação à distribuição angular, observa-se que, com o aumento da pressão negativa, temos um aumento da intensidade de $g_3(\theta)$ em torno dos ângulos de 57° e 75° , que representa os ângulos entre átomos que estão tri e penta coordenados (ver FIG. 4.11-b). Esse efeito é visível na distribuição de primeiros vizinhos (ver FIG. 4.11-c), onde com o aumento da pressão negativa, ocorre um aumento do número de átomos supercoordenados (coordenação cinco), e conseqüentemente uma diminuição do números de átomos tetracoordenados e aumento da coordenação média (ver TAB. 4.2 e 4.3).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.11 – Efeito da pressão negativa sobre as propriedades estruturais das estruturas de a-Si obtidas via resfriamento simulado usando MC-EDIP. Distribuição radial em T=300 K(a), distribuição angular em T=300 K (b) e a distribuição de primeiros vizinhos em T=0 K(c) com as pressões 0 , -5e -10 kbar.

Tabela 4.2 – Resultados para o raio de corte (r_c), coordenação média (N_c) e ângulo médio de ligação θ , para simulações utilizando o potencial EDIP e Tersoff com a aplicação de pressão negativa em T=0K.

Pressão [kbar]	r_c (Å)	N_c	θ
EDIP			
-10	2.637	4.13	106.49
-5.0	2.619	4.06	107.15
0	2.629	4.05	107.47
Tersoff			
-10	2.803	4.04	108.49
-5.0	2.730	3.97	108.79
0	2.790	4.05	108.51

Tabela 4.3 – Distribuição percentual do número de primeiros vizinhos para o a-Si com a pressão para simulações usando o Potencial EDIP e Tersoff em T=0K e 216 átomos

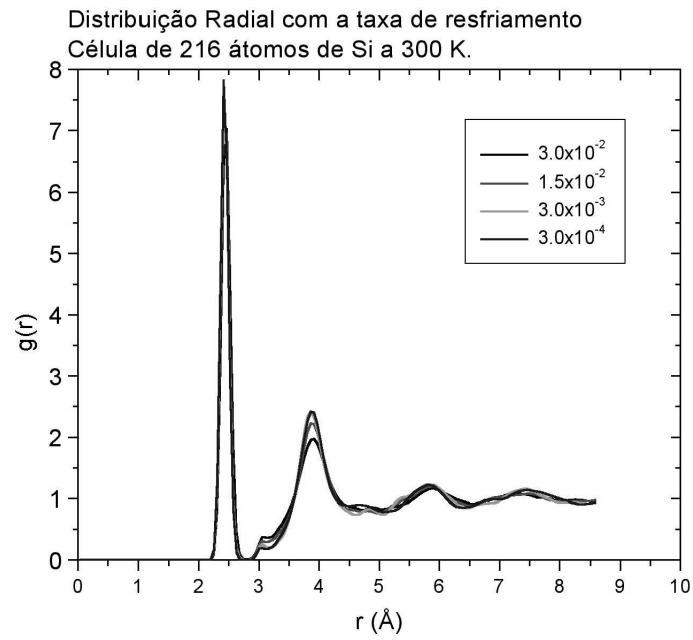
Pressão [kbar]	3 (%)	4 (%)	5 (%)	6 (%)
EDIP				
-10	0.5	86.0	13	-
-5.0	1.8	90.2	8.0	-
0	0.5	93.5	6.0	-
Tersoff				
-10	1.4	93.5	5.1	-
-5.0	5.1	92.6	2.3	-
0	1.4	92.6	6.0	-

4.3.1.c Efeito da taxa de resfriamento

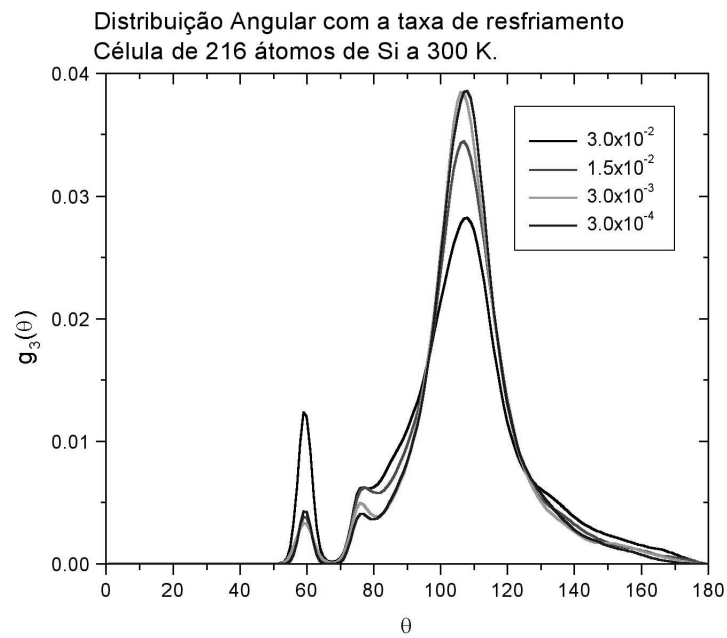
Um terceiro efeito estudado para gerar estruturas de a-Si em nossas simulações foi a variação da taxa de resfriamento. Para isso estudamos 4 diferentes taxas de resfriamento (3.0×10^{-2} , 1.5×10^{-2} , 3×10^{-3} e 3×10^{-4} K/ passos MC), que serão denominadas t1, t2, t3 e t4 respectivamente.

É importante lembrar que, no enfoque do método de Monte Carlo, a taxa de resfriamento é dada em Kelvin por passos de Monte Carlo, não sendo possível comparar diretamente essas taxas com processos experimentais. Uma vez que, em Monte Carlo, a variável tempo não está incluída no cálculo, diferentemente da Dinâmica Molecular onde o tempo faz parte das equações de movimento das partículas.

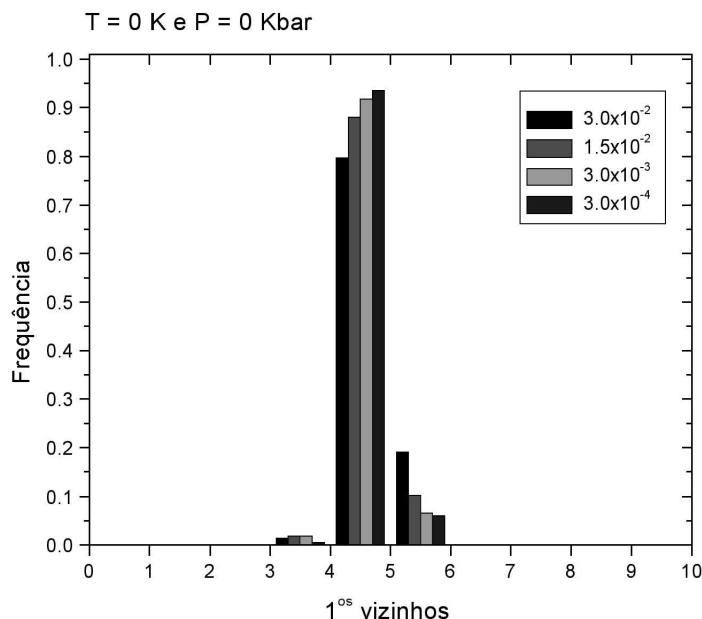
Podemos notar o efeito da taxa de resfriamento nas propriedades estruturais na FIG. 4.12. Observando a função distribuição radial (ver FIG. 4.12-a), nota-se que, quanto mais lenta é a taxa de resfriamento, mais intensos e estreitos são os primeiros picos em $g(r)$. Isto se reflete na distribuição angular com a diminuição dos picos em torno de 57° e 75° e um aumento em torno de 109° (ver FIG. 4.12-b). Ou seja, quanto mais lento é o resfriamento, menor é o número de defeitos de coordenação (ver FIG. 4.12-c) e mais tetraédrica a estrutura se torna (ver FIG. 4.12 b e c).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.12 – Efeito da taxa de resfriamento nas propriedades estruturais do a-Si. Distribuição Radial em T=300K (a), distribuição angular em T=300K (b) e distribuição de primeiros vizinhos em T=0K(c) com as taxas de resfriamento: 3.0×10^{-2} (preto), 1.5×10^{-2} (vermelho), 3×10^{-3} (verde) e 3×10^{-4} (azul) K/ passos MC.

Observa-se também que a entalpia e as distâncias entre os primeiros vizinhos diminuem, o que sugere uma maior relaxação das estruturas quanto mais lento for o processo, o que é fisicamente esperado. Além de que, notou-se uma diminuição significativa do excesso de entalpia (ver FIG. 4.13).

Dessa forma, nossas simulações indicam que, com o potencial EDIP, quanto mais lento o resfriamento mais próximos ficamos dos resultados experimentais (expt) para o a-Si [114,118]: a coordenação média (expt = 3.90 – 3.97), a distância entre primeiros vizinhos (expt = 2.34-2.36 Å) e excesso de entalpia (expt < 0.19 eV). Entretanto, devemos lembrar que as taxas utilizadas foram de até 5×10^6 passos Monte Carlo, tornando o cálculo ainda mais dispendioso se optarmos por taxas ainda mais lentas

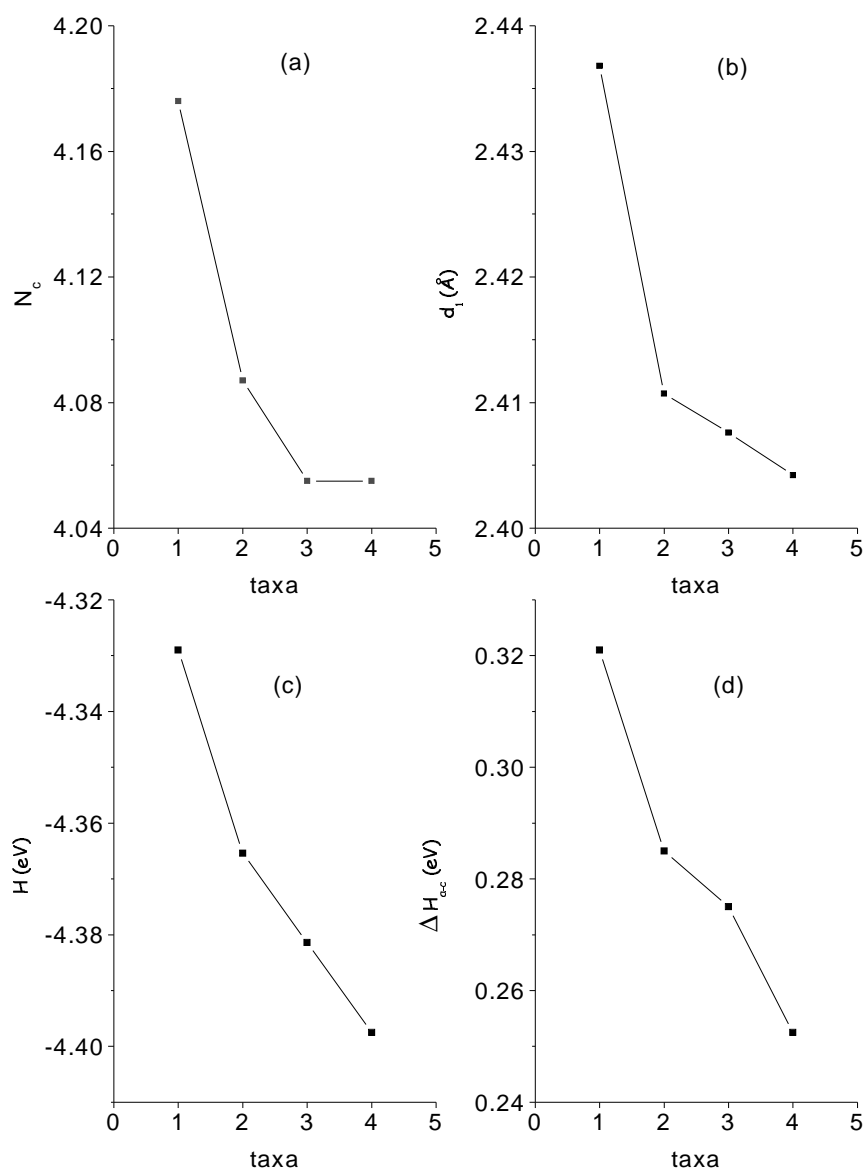


FIGURA 4.13 – Efeito da taxa de resfriamento nas propriedades estruturais do a-Si. Coordenação média (a), distância entre primeiros vizinhos (b), entalpia (c) e excesso de entalpia do amorfo em relação ao Si cristalino a 0K (d) com as taxas de resfriamento: 3.0×10^{-2} (taxa = 1), 1.5×10^{-2} (taxa = 2), 3×10^{-3} (taxa = 3) e 3×10^{-4} (taxa = 4) K/passos MC. Célula computacional de 216 átomos a $T=0.1$ K e pressão externa nula.

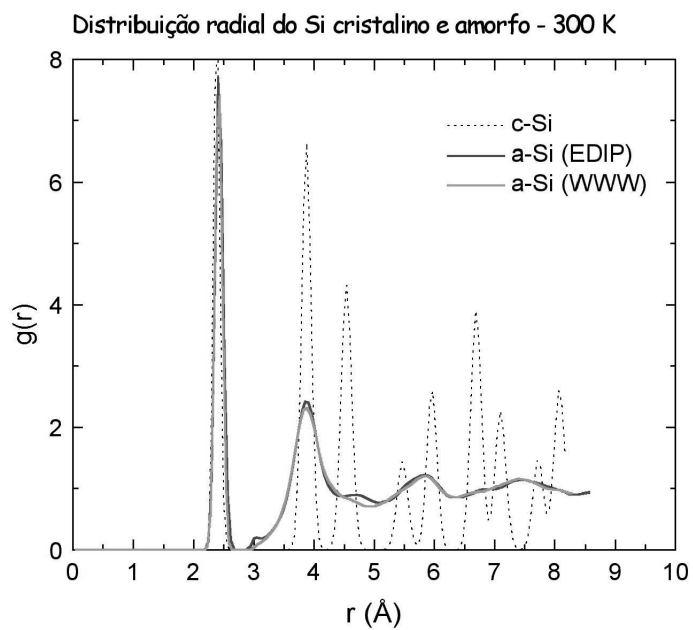
4.3.2 Propriedades Estruturais do a-Si obtido por WWW

A seguir, a fim de comparação, apresentamos as propriedades estruturais da amostra de a-Si obtida pelo método WWW. Para isso, realizamos simulações em $T=300$ K com o método de Monte Carlo e o potencial EDIP partindo da estrutura a-Si(WWW) de 216 átomos cedida pelo prof. Mike Thorpe [119]. Observamos que não ocorrem mudanças significativas na estrutura WWW quando simuladas com o MC-EDIP, de modo que os átomos na estrutura não alteram significativamente suas posições, mantendo a característica de não conter defeitos de coordenação.

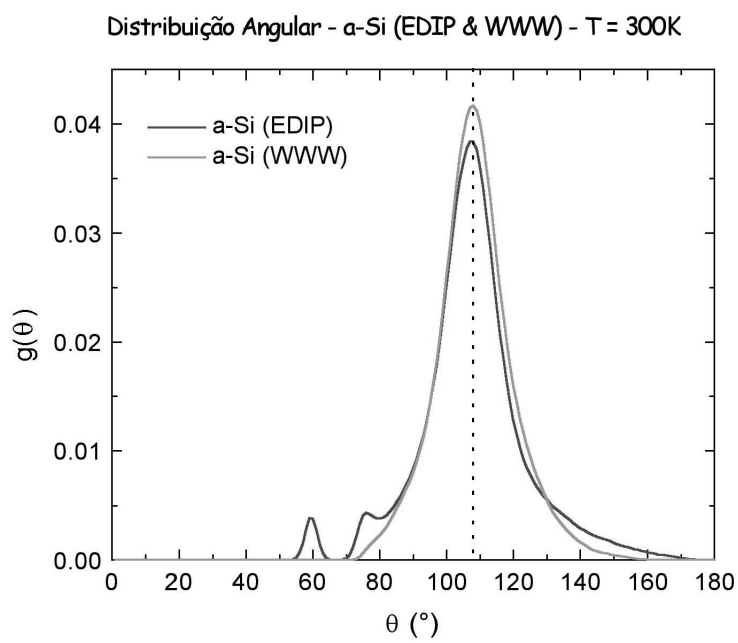
Com intuito de melhor compreendermos as diferenças estruturais da estrutura WWW em relação às obtidas com o resfriamento simulado via MC-EDIP, compararemos as propriedades estruturais da estrutura WWW com as do Si cristalino, da estrutura amorfa obtida via MC-EDIP e com outras estruturas disponíveis na literatura.

Tabela 4.4 - Propriedades da função distribuição radial (FDR) de várias estruturas de a-Si, onde N_c é a coordenação média do átomos, R_1 , R_2 e R_3 são valores dos primeiros, segundos e terceiros picos da FDR em relação às estruturas obtidas pelo MC-EDIP, WWW [106], *ab initio* (LDA) [114-115] e o experimento (EXPT) [116-118].

a-Si	N_c	R_1	R_2	R_3
EDIP	4.06	2.39	3.85	5.85
WWW	4.00	2.40	3.83	5.85
LDA	4.03	2.38	3.84	5.86
EXPT	3.90 – 3.97	2.34-2.36	3.84	-

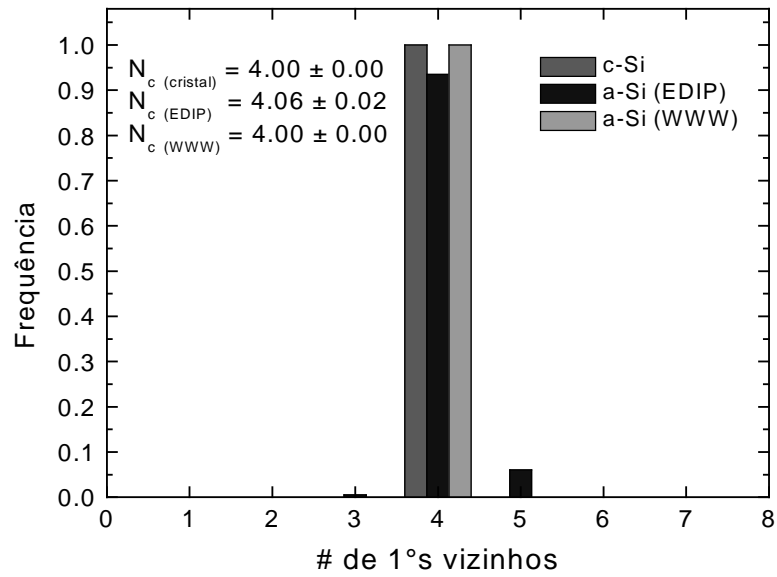


(a)



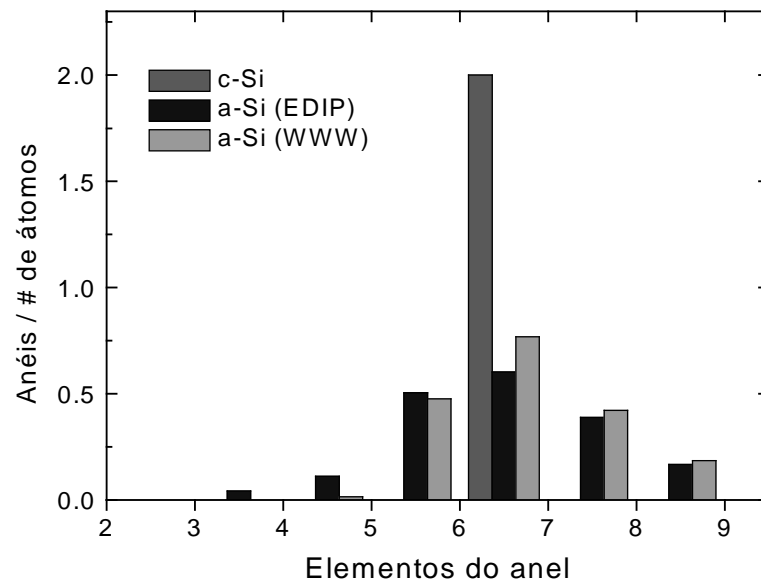
(b)

Coordenação do Si nas fases cristalina e amorfa a 300 K



(c)

Distribuição de anéis nas estruturas de Si cristalino e amorfo



(d)

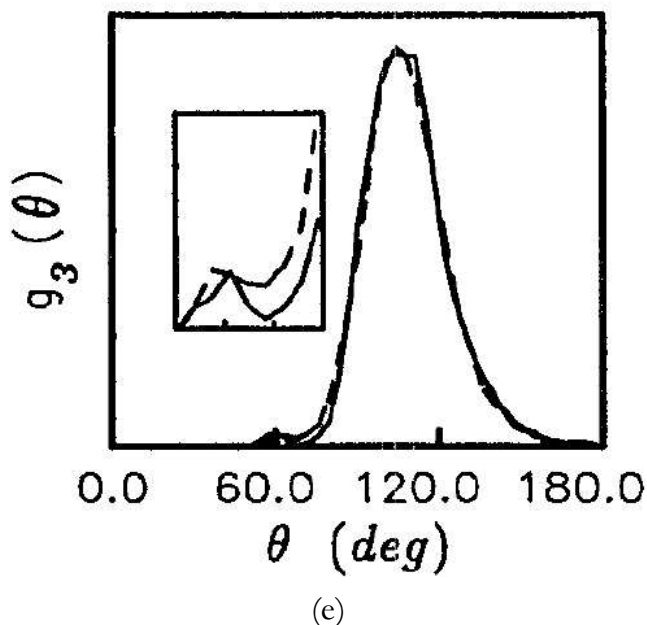


FIGURA 4.14 - Propriedades estruturais de várias estruturas de Si amorfo. Função distribuição radial (a), Angular (b) de vizinhos (c) e anéis (d). Resultado da função distribuição angular obtida por cálculo *ab initio* (e) [114-115].

Os resultados das FDRs para as estruturas amorfas reproduzem os resultados experimentais (ausência do terceiro pico da estrutura cristalina) como vemos na FIG. 4.14-a e na TAB. 4.4. Entretanto, devemos lembrar que resultados com Monte Carlo Reverso [112-113] revelaram que podemos encontrar estruturas amorfas com o mesmo FDR experimental sem que a estrutura apresente alguma ligação tetraédrica.

Em relação à coordenação média, observa-se que as estruturas computacionais obtidas via resfriamento simulado possuem uma coordenação maior pelo fato de serem geradas a partir do líquido ($N_c=6$). Sendo que as amostras experimentais por apresentarem *voids* e outros defeitos têm uma coordenação menor (TAB. 4.4 e FIG. 4.14-c) [64].

Na TAB. 4.5, resumimos a distribuição de coordenação para várias estruturas amorfas divulgadas na literatura obtidas por resfriamento rápido ou por métodos artificiais. Note-se que a porcentagem de defeitos utilizando o EDIP é menor que a utilizando o potencial de Tersoff. As estruturas obtidas via Stillinger-Weber [44] apresentam um número maior de defeitos de coordenação incluindo átomo com coordenação seis, que não são observadas com o EDIP, Tersoff ou via cálculo *ab initio*

(LDA). Em relação às estruturas obtidas artificialmente, as diferenças entre WWW e WWW2 é que na primeira [119] o vínculo de obter estruturas tetraédrica é mais forte que na segunda [106]. De modo que, mesmo utilizando o WWW têm-se defeitos de coordenação.

Tabela 4.5 - Distribuição percentual da coordenação para diversas estruturas de a-Si obtidas computacionalmente por resfriamento (MC-EDIP, MC-Tersoff [64], *ab initio* [114-115] e Dinâmica Molecular – SW [120] e artificialmente (via WWW [119] e WWW2 [106]). Dados em percentagem.

	Quenching				Artificial	
	EDIP	Tersoff	LDA	Stillinger-Weber	WWW	WWW2
N ₃	1.0	5.1	0.2	0.0	0.0	1.2
N ₄	93.0	92.6	96.6	81.0	100.0	86.6
N ₅	6.0	2.3	3.2	18.1	0.0	11.8
N ₆	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	0.2

Tabela 4.6 - Valores dos ângulos médios e dispersões das ligações do a-Si .

a-Si	θ	σ_{θ}
EDIP	107.8	14.0
WWW	108.6	14.0
LDA [114-115]	108.3	15.5
EXPT [116-118]	108.6	9.4 – 11.0

As estruturas amorfas obtidas por resfriamento apresentam um pico secundário em torno de $\theta = 60^\circ$ e anéis com 3 e 4 elementos, devido ao aparecimento de átomos supercoordenados (*floating bonds*) – ver FIG. 4.14-c. Em concordância com resultados *ab initio* [114-115], como podemos ver na FIG. 4.14-e, mas lembrando que existe uma controvérsia se as amostras experimentais de a-Si apresentam de fato esses defeitos. Os ângulos médios de ligação e seus desvios são apresentados na TAB. 4.6, sendo que estes resultados estão em concordância com os resultados experimentais [116-118].

4.3.3 Propriedades Estruturais do l-Si obtido por MC-EDIP

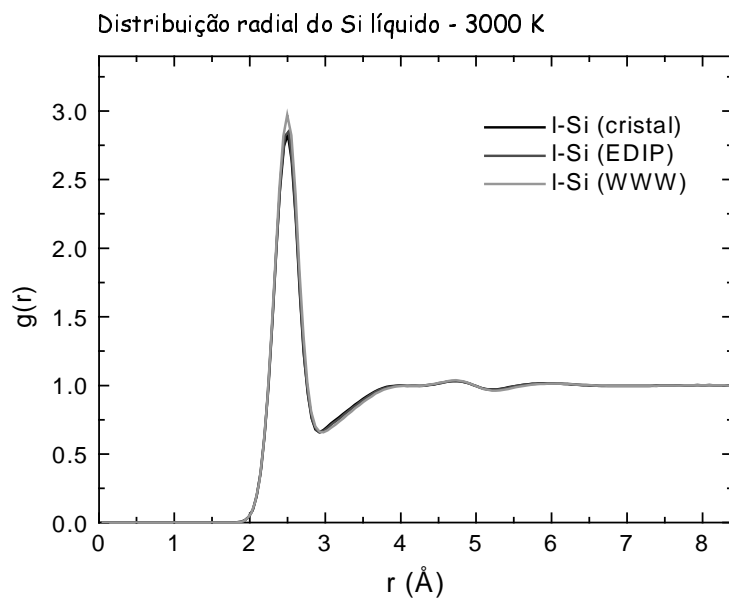
Como descrevemos anteriormente, as estruturas do Silício na fase líquida foram obtidas a partir do aquecimento de 0 a 3000 K das estruturas cristalina e amorfas (WWW e EDIP). Nesta seção iremos descrever algumas das propriedades estruturais do l-Si de acordo com a origem do líquido.

Na FIG. 4.15, apresentamos a função distribuição radial para as estruturas dos líquidos vindo do cristal, a-Si (EDIP) e WWW em 3000 K. Elas apresentam FDR, coordenação média (ver TAB. 4.7) e raios de corte muito semelhantes (ver FIG. 4.15-c). Entretanto, a coordenação das estruturas líquidas apresentaram uma coordenação menor (~ 4.6) em relação aos resultados experimentais (~ 6.0). Isso possivelmente é devido à escolha do potencial de corte do EDIP que foi parametrizado para o Si cristalino, sem levar em conta as fases líquida e amorfa. Lembrando que o líquido do Si (cujo comportamento é metálico) apresenta uma coordenação menor que os líquido dos metais, possivelmente devido à persistência de ligações covalentes [66].

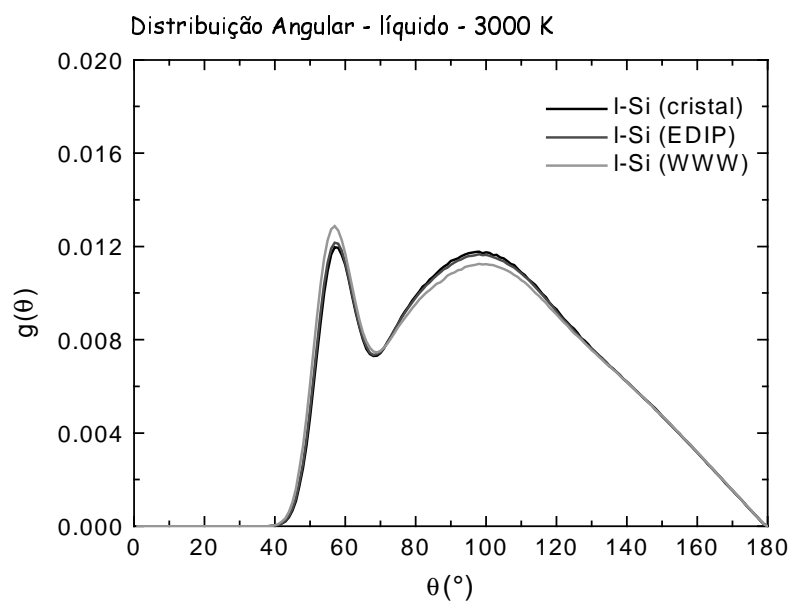
As distribuições angulares, de primeiros vizinhos e de anéis (ver FIG. 4.15) mostraram-se diferentes conforme a origem do líquido. Sendo que o líquido vindo do WWW tem uma maior intensidade na distribuição angular em torno de 57° que os demais líquidos e uma menor intensidade em torno de 98° (ver TAB. 4.8). Em relação às estatística de anéis, temos um maior número de anéis com 3 elementos em todos os líquidos e, para líquidos provindos de estruturas amorfas, o número de anéis com 6 elementos é maior que o vindo do cristal, provavelmente por persistência de algumas ligações tetraédricas.

Tabela 4.7 – Coordenação média (N_c) e raio de corte (r_c) da função distribuição radial para as estruturas do l-Si obtidas a partir do cristal e dos amorfos a-Si(WWW) e a-Si(EDIP) comparados com valores experimentais.

l-Si	N_c	$r_c(\text{\AA})$
EDIP	4.69	2.94
WWW	4.81	2.98
Cristal	4.58	2.92
EXPT	5.5 – 6.5	2.99



(a)



(b)

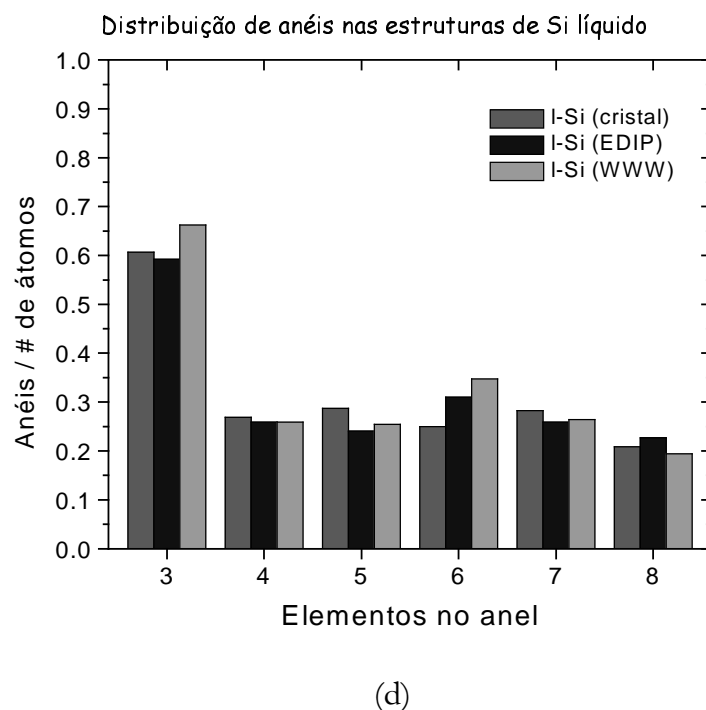
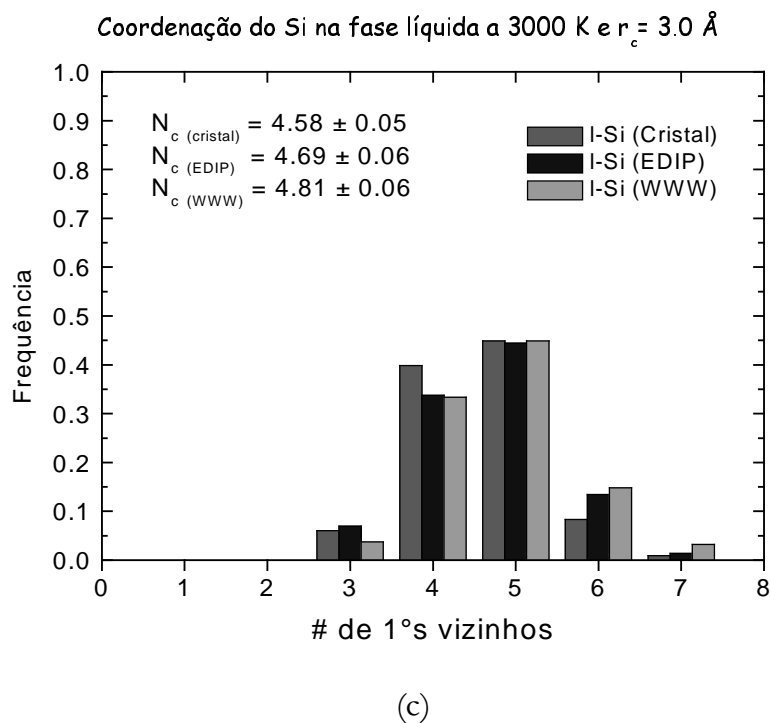


FIGURA 4.15 – Propriedades estruturais do Si líquido. Apresentamos as Funções distribuições: radial (a), angular (b), de primeiros vizinhos (c) e de anéis (d) de acordo com a origem do líquido: cristal, MC-EDIP e WWW.

Tabela 4.8 – Valores dos primeiros e segundos picos da função distribuição angular para as estruturas do l-Si obtidas a partir do cristal e dos amorfos a-Si(WWW) e a-Si(EDIP) comparados com resultados *ab initio* [114-115].

l-Si	θ_1	θ_2
EDIP	57	98
WWW	57	98
Cristal	57	98
LDA	60	90

4.4 Propriedades termodinâmicas

Tendo caracterizado estruturalmente as amostras computacionais dos sistemas desordenados, seguimos para o estudo das propriedades termodinâmicas (energia livre e entropia vibracional) do Si nas fases cristalina, amorfa e líquida. Nesse estudo foram utilizados métodos de não-equilíbrio: o método da ligação adiabática (AS) para determinarmos a energia livre do Si em uma temperatura de referência e o método do escalonamento reversível (RS) para determinar a energia livre em um largo intervalo de temperatura.

O primeiro passo foi determinarmos a energia livre do Si na fase cristalina utilizando a ligação adiabática. Foram realizadas simulações Monte Carlo usando o potencial EDIP a NVT (número de partículas, volume e temperatura constantes). Utilizaram-se células computacionais de 64, 216 e 512 átomos em $T=100\text{K}$. Nenhum efeito de tamanho significativo foi observado nas propriedades estudadas. Em consequência, serão apresentados essencialmente os resultados utilizando células com 216 átomos.

Após uma simulação de equilíbrio, realizou-se o cálculo do trabalho de transformarmos o sistema de interesse (c-Si a 100K) em um sistema de referência (osciladores harmônicos - Cristal de Einstein) (IDA) e vice-versa (VOLTA) (ver eq. 20). Nesse processo realizamos 20 trajetórias de ligação (tanto no processo de IDA como de

VOLTA para estimarmos o erro estatístico) e um tempo de ligação de 5×10^5 passos Monte Carlo (verificamos que esse tempo de ligação é suficiente para que a dissipação – diferença do trabalho de IDA e de VOLTA fosse pequena). Tendo calculado o trabalho, calculamos a energia livre do Cristal de Einstein (ver apêndice) utilizando a frequência $\omega_{\text{Si}} = 28$ Trad/s para os osciladores e por eq. 3.16 determinamos a energia livre do Si em 100K. Foram realizados cálculos de AS em outras temperaturas de modo a compararmos com os resultados experimentais e com os valores dos obtidos via RS.

Uma vez determinada a energia livre do Si a $T=100\text{K}$, realizamos um cálculo com o RS, dessa temperatura até 3300 K calculando o trabalho conforme a equação (33). Com isso, a partir de (31) e conhecendo a energia livre em T_0 (obtida pelo AS), determinamos a energia livre do Si na fase cristalina para um largo intervalo de temperatura.

Podemos verificar os resultados dos cálculos na FIG. 4.16, onde apresentamos a energia livre obtidas via RS, AS e experimentalmente para um intervalo de temperatura de 100 a 2000 K. Lembrando que as energias livres são tomadas com referência à energia livre do Si cristalino em 300 K.

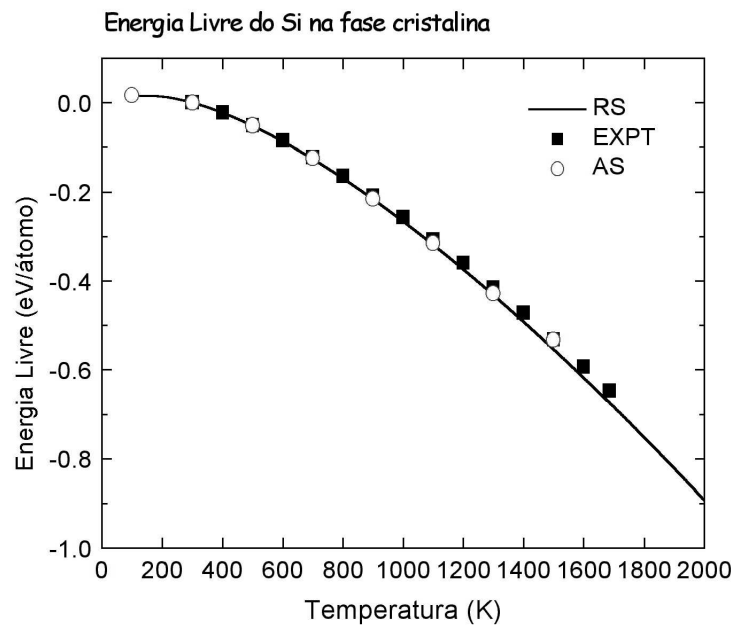


FIGURA 4.16 – Energia livre do Si na fase cristalina a partir do método de Escalonamento Reversível (RS – linha cheia), resultados experimentais (quadrado cheio preto) e via Ligação Adiabática (AS – círculos pretos).

Os resultados para a energia livre com o EDIP são excelentes comparados com os resultados experimentais [121-122]. Note-se que os resultados com o RS acompanham os resultados AS, demonstrando a qualidade do cálculo via RS. As energias livres variam de 0.0 (300K) a -0.9 eV/átomo em 2000 K. A partir dos resultados com a energia livre, podemos obter a entropia calculando a derivada da energia livre em relação à temperatura. Esse resultado é apresentado nas FIG. 4.18 e 4.23.

Em relação à entropia, nossos resultados concordam bem em temperaturas relativamente baixas (até cerca de 800 K), mas para temperaturas mais altas a concordância não é tão boa, contudo estão dentro dos erros experimentais e estatísticos do cálculo de RS (devemos lembrar que a partir de 1600 K, conforme descreveremos adiante, o sistema está fundindo). Foi observado que em torno de 2300 K ocorre uma pequena mudança da inclinação da curva da energia livre e entalpia e conseqüentemente um salto na entropia. Isso é interpretado como um superaquecimento do sistema pois, uma vez que o sistema é finito e com condições periódicas de contorno, o cristal estaria “fundindo” a essa temperatura.

Tendo testado a metodologia com o cristal de Si, realizamos o mesmo cálculo para estruturas amorfas obtidas via WWW e por resfriamento simulado com Monte Carlo e o potencial EDIP. Lembrando que no caso do amorfo apenas a contribuição vibracional é levada em conta. O procedimento para os cálculos com os amorfos segue o mesmo apresentado para o cristal, onde apenas iniciamos o processo a partir das estruturas amorfas em vez da cristalina. Foram utilizados os mesmos parâmetros que os apresentados nas simulações com o cristal.

Na FIG. 4.17, observamos os resultados para a energia livre obtida das estruturas amorfas em relação a Si na fase cristalina. É importante para compreendermos esse resultado, observarmos a TAB. 4.9, onde apresentamos o excesso de entalpia do amorfo em relação ao cristal. De modo que nas curvas das energias livres dos amorfos basicamente seguem a curva do Si cristalina, onde a diferença é dada essencialmente pela entalpia, o termo da entropia vibracional dos amorfos é similar ao do cristal.

Novamente podemos notar uma mudança de inclinação na curva da energia livre dos amorfos em torno de 1500 K. Como no cristal, isso é um artefato do cálculo, uma vez que estamos em um sistema finito e com condições periódicas de contorno, e o que se observa é um superaquecimento (ver FIG. 4.17 e 4.19).

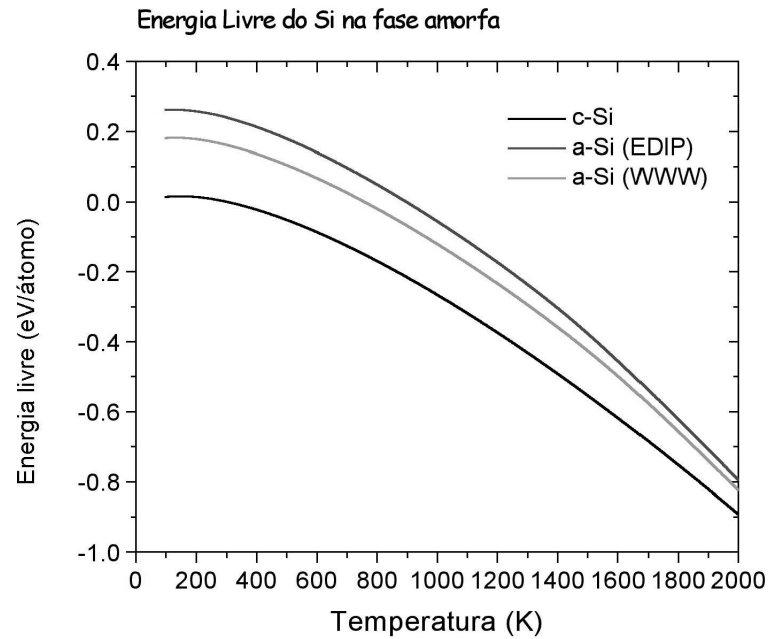


FIGURA 4.17 – Energia livre vibracional do Si nas fases cristalina (linha preta), amorfa via MC-EDIP (linha vermelha) e WWW (linha verde).

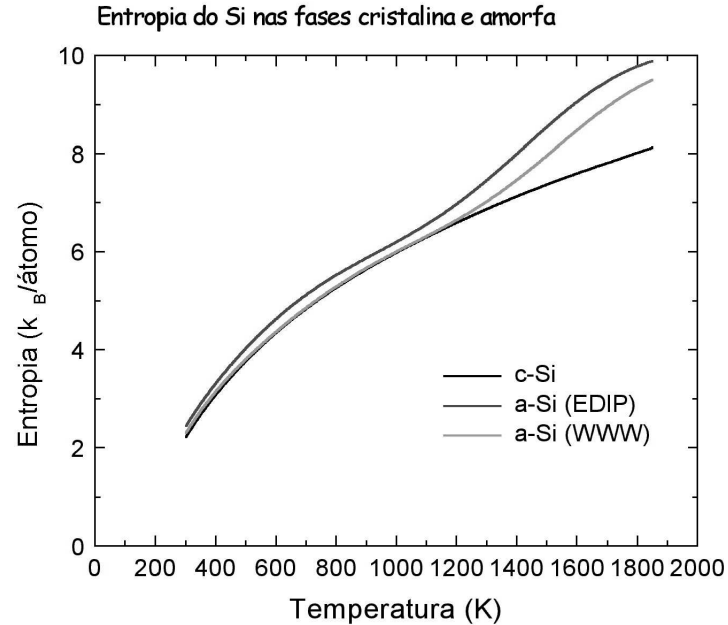


FIGURA 4.18 – Entropia vibracional do Si nas fases cristalina e amorfa. Cristal (linha cheia preta), resfriamento simulado MC-EDIP (linha cheia vermelha) e WWW (linha cheia verde).

A entropia vibracional para as estruturas amorfas foi calculada, a partir da derivada da curva da energia livre com a temperatura, e é apresentada na FIG. 4.18. Nota-se que a estrutura obtida a partir do resfriamento simulado a-Si(EDIP) tem uma entropia de vibração maior que a do Si cristalino e o a-Si(WWW), cujas entropias são próximas. Isso se deve ao fato de que na primeira estrutura ocorrem defeitos de coordenação, o que favoreceria um aumento na entropia vibracional do sistema.

Tendo obtido as propriedades termodinâmicas na fase sólida, aplicamos a mesma metodologia para a fase líquida. Para o líquido, utilizamos como referência de energia livre no cálculo de AS o fluido inverso 12 com os parâmetros $\sigma = 1.8 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 4.0 \text{ eV}$ para o potencial inverso 12. O cálculo foi realizado a NVT (número de partículas, volume e temperatura) constantes em $T=3000 \text{ K}$, cujas propriedades estruturais já foram descritas anteriormente.

A partir do resultado em $T=3000 \text{ K}$, realizamos o cálculo de RS a NPT (número de partículas, pressão e temperatura) constantes, resfriando o sistema até 100 K (IDA) e reaquecendo a 3000 K (VOLTA) calculando-se o trabalho realizado durante esses processos.

Analisando os resultados do líquido vindo do cristal e comparando com outros resultados teóricos disponíveis na literatura [91] e experimentais [121-122], vemos que nossos resultados estão mais próximos dos resultados experimentais (diferença de 0.03 eV em relação ao experimental) que os obtidos via cálculo *ab initio* [91] (diferença de 0.12 eV em relação ao experimental). Em particular, para a entropia a concordância com o experimento é muito boa em todo intervalo de temperatura analisado, conforme vemos na FIG. 4.20.

Tabela 4.9 – Excesso de entalpia do amorfo em relação ao cristal a 0 K para estruturas obtidas via resfriamento simulado MC-EDIP, algoritmo WWW [106], cálculos *ab-initio* (LDA) [114-115] e resultados experimentais (EXPT) [116-118]

a-Si	$\Delta H_{a-c} \text{ (eV)}$
EDIP	0.26
WWW	0.19
LDA	0.28
EXPT	< 0.19

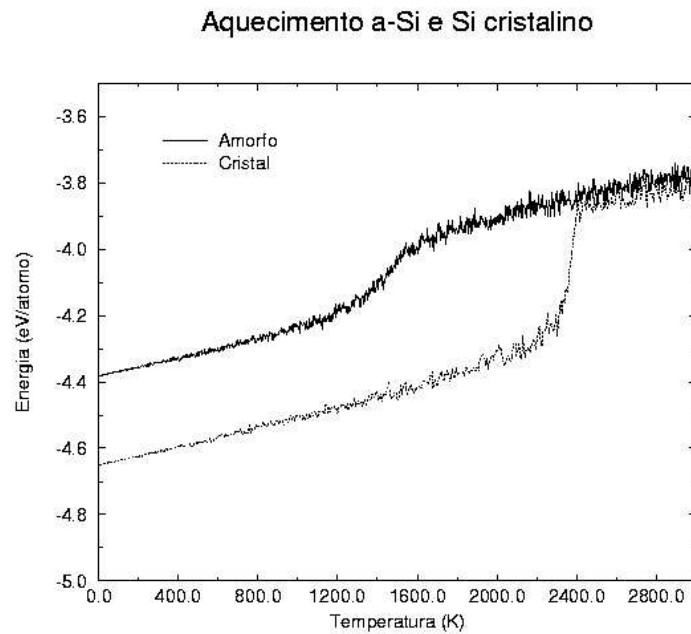


FIGURA 4.19 – Entalpia à pressão externa nula para o c-Si (pontilhado) e amorfo (cheio) durante o processo de aquecimento de 0 a 3000 K.

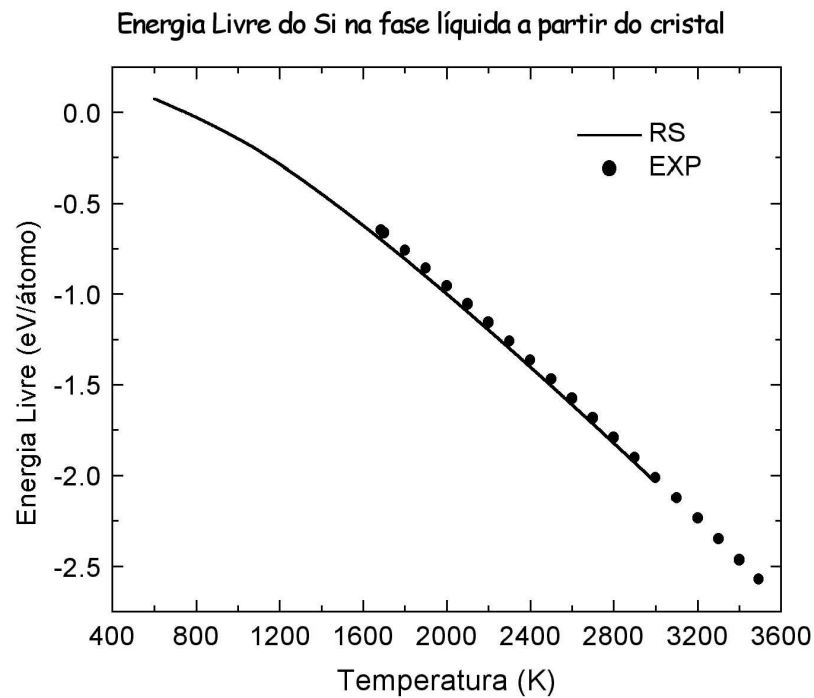


FIGURA 4.20 – Energia livre do Si na fase líquida em relação aos resultados experimentais.

4.4.1 Transições de Fase

Nesta seção discutiremos os aspectos conceituais e apresentaremos os resultados que obtivemos para o diagrama de fases do silício dentro do enfoque do *Reversible Scaling* e Monte Carlo.

Nosso principal interesse neste estudo das propriedades termodinâmicas foi estudar as propriedades do Si cristalino e amorfo na temperatura de fusão. Onde fusão consiste na mudança de fase de um sólido (cristal ou amorfo) ao líquido. Apesar de ser um fenômeno muito comum na natureza, o processo de fusão ainda não é inteiramente compreendido principalmente pelo fato de experimentalmente ainda não ser possível acessar as mudanças estruturais que ocorrem nos átomos e computacionalmente não se incluir todos os defeitos como discordâncias, contornos de grãos e superfície [123].

Apesar de toda esta dificuldade, o não conhecimento de como a fusão ocorre, não impede de descobrirmos quando e por que ela ocorre. Em particular, neste trabalho determinaremos a questão de quando a fusão ocorre, ou seja qual a temperatura onde as fases sólidas e líquidas podem coexistir no equilíbrio (temperatura de fusão) [123-124]. Sendo que uma das condições para que isto ocorra é quando as energias livres das duas fases são iguais. Entretanto, o mecanismo e o tempo que o processo de fusão ocorre são questões que não poderão ser respondidas diretamente dentro do enfoque do *Reversible Scaling* – Monte Carlo.

É importante distinguir duas temperaturas de fusão comumente encontradas em simulações computacionais [123]. A primeira que é a temperatura de fusão termodinâmica (T_f) é justamente a temperatura onde as energias livres de ambas as fases são iguais, conforme já definimos anteriormente.

A segunda é conhecida como temperatura de fusão mecânica (T_m) que é atribuída a Born e consiste na instabilidade mecânica (fônons) que ocorre quando há o colapso das constantes elásticas do material. Esta condição é associada ao superaquecimento que tratamos anteriormente, pois uma vez que o sistema não contém defeitos e possui condições periódicas de contorno (sem efeitos de superfície) o critério de Born estabelece a existência de um volume máximo de expansão de superaquecimento da rede cristalina, sendo que após esta temperatura o sólido é mecanicamente instável e sofre alguma transição de fase [123].

Uma vez que já conhecemos as energias livres de Gibbs a pressão externa nula para as fases cristalina, amorfa e líquida do Si e conhecendo a variação da entalpia com a temperatura podemos determinar as temperaturas de fusão termodinâmica (T_f) e mecânica (T_m) do Si cristalino e amorfo.

Na FIG. 4.20 mostramos os resultados da energia livre para o Si cristalino e líquido (obtido pelo aquecimento do cristal) com a temperatura obtidos pelo RS e os resultados experimentais. Vemos que o encontro das 2 curvas de energia livre ocorre em $T=1582$ K, ou seja esta temperatura é a temperatura de fusão termodinâmica do Si cristalino. Este resultado está abaixo do resultado experimental (1685 K) [121-122], sendo que este resultado já era esperado pois Justo et al. [52] encontraram para o EDIP uma temperatura de 1370 K [52] a partir de estudos da superfície com Dinâmica Molecular. Também utilizando o EDIP, Keblinski et al. [125] estudando a interface cristal – líquido obtiveram um valor de 1520 ± 30 K. Comparado com outros resultados teóricos, o EDIP descreve razoavelmente bem as propriedades termodinâmicas de fusão do Si cristalino.

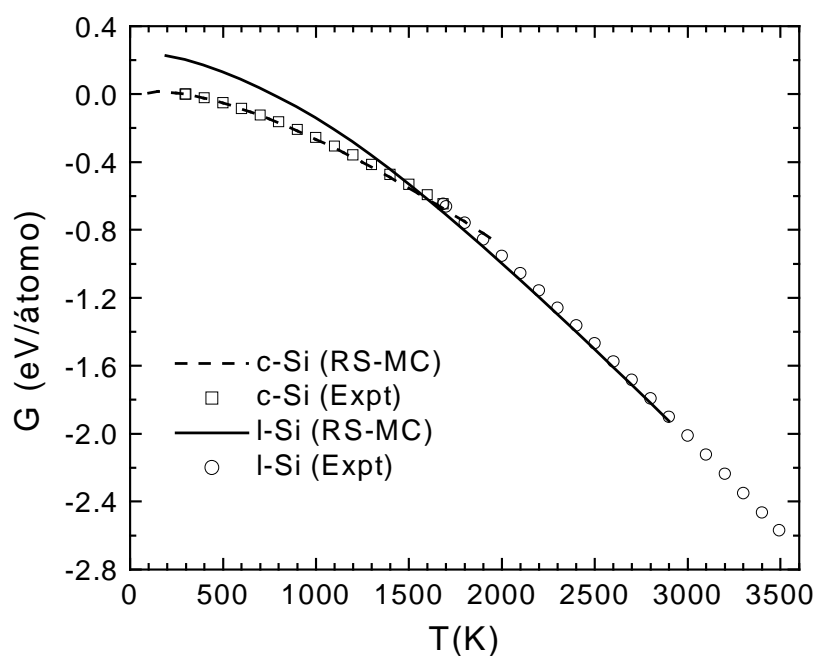


FIGURA 4.20 – Determinação do Ponto de fusão do Si cristalino. Energias livres do Si na fase cristalina (tracejado) e líquida (cheia) com os dados experimentais.

Em relação a temperatura de fusão mecânica, nossos resultados dão um valor em torno de $T_m = 2300$ K conforme vemos no gráfico da entalpia com a temperatura na FIG. 4.19, onde nesta temperatura ocorre um salto na entalpia indicando um efeito de superaquecimento. Observando os resultados na entropia na FIG. 4.23 que a transição de fase cristal – líquido é de primeira ordem, pois ocorre uma descontinuidade (salto) na entropia (uma vez que a entropia é a primeira derivada da energia livre, diz-se ser uma transição de primeira ordem). Na TAB. 4.10 apresentamos algumas propriedades termodinâmicas na temperatura de fusão comparados com outros resultados teóricos.

Um aspecto interessante é a determinação da temperatura de fusão das estruturas amorfas. Este tópico foi bastante discutido na década de 80, quando F. Spaepen e D. Turnbull em [126] e B.G. Bagley e H.S. Chen [127] propuseram que a fase amorfa do Si e Ge teriam uma temperaturas de fusão abaixo da fase cristalina. Estes estudos foram baseados em medidas de calorimetria do calor de cristalização de Ge amorfo. Sendo que a energia livre da fase amorfa era calculada em relação a fase cristalina por:

$$\begin{aligned}\Delta G_{ac}(T) &= \Delta H_{ac}(T) - T\Delta S_{ac}(T) \\ \Delta H_{ac}(T) &= \Delta H_{ac}(T_{ac,k}) + \int_{T_{ac,k}}^T \Delta C_{p,ac} dT \\ \Delta S_{ac}(T) &= S_c + \int_0^T (\Delta C_{p,ac} / T) dT\end{aligned}\tag{3.2}$$

onde ΔG_{ac} , ΔH_{ac} , ΔS_{ac} e $\Delta C_{p,ac}$ são as diferenças de energia livre de Gibbs, entalpia (calor de cristalização), entropia e calor específico a pressão constante entre as fases cristalina e amorfa. S_c é a entropia configuracional a 0 K e segundo estimativa de Spaepen dada por :

$$S_c = 0.2R\tag{3.3}$$

onde R é a constante universal dos gases.

A energia livre para a fase líquida é dada por:

$$\Delta G_{lc}(T) = L_f \left(1 - \frac{T}{T_{fc}} \right)\tag{3.4}$$

onde L_f é o calor latente de fusão experimental e T_{fc} é a temperatura de fusão do material cristalino [128-130].

Fazendo o diagrama das energia livres temos a temperatura de fusão do amorfo quando a energia livre do amorfo se encontra com a do líquido. E.P. Donovan et al. em [128-129] realizaram medidas experimentais em Si e Ge amorfos determinando a partir das expressões acima que a temperatura de fusão do Si amorfo é 1420 K, portanto abaixo dos 1685 K da fusão do Si cristalino e mostrando haver uma transição de primeira ordem (ver resumo dos resultados experimentais na TAB. 4.10).

Em 1987, J.Q. Broughton e X.P. Li [120] a partir de cálculos com dinâmica molecular usando o potencial de Stillinger-Weber (DM-SW) estudaram o diagrama de fases do Si cristalino, amorfo e líquido. Em relação a fase cristalina eles mostraram que o ponto de fusão seria de $T_f = 1691$ K (muito próximo ao resultado experimental de 1685 K) e que em relação a fase amorfo não se teria uma transição de primeira ordem com a temperatura de fusão abaixo da temperatura de fusão do cristal. A partir de nossos cálculos mostraremos uma possível explicação para os resultados obtidos por Broughton e Li [120].

Tabela 4.10 – Propriedades termodinâmicas: T_f é a temperatura de fusão, S_s (S_l) é entropia do Si na fase cristalina (líquida), C_{ps} (C_{pl}) é o calor específico a pressão constante do Si sólido (líquido) e L_{cl} é o calor latente de fusão no ponto de fusão para o Si cristalino e líquido obtidos pelo resfriamento simulado com Monte Carlo e o potencial EDIP, cálculo *ab-initio* (LDA) [91,114], Dinâmica Molecular com o potencial Stillinger-Weber (DM-SW) [120], Dinâmica Molecular via Tight Binding (DM-TB) [131-132] e resultados experimentais [121-122].

Propriedade	MC-EDIP	LDA	DM-SW	DM-TB	Experimental
T_f (K)	1582	1350	1691	2700	1685
S_s (kB)	7.65	6.9	-	-	7.4
S_l (kB)	10.71	9.9	-	-	10.7 – 11.0
C_{ps} (eV/K.átomo) $\times 10^{-4}$	3.0	3.04	2.9	3.3	3.03
C_{pl} (eV/K.átomo) $\times 10^{-4}$	3.2	2.70	3.7	3.4	2.7
L_{cl} (eV/átomo)	0.40	0.35	0.32	0.47	0.47, 0.52

Mais recentemente, V. Rosato e M. Celino [131-132] a partir de estruturas de a-Si obtidas por Monte Carlo Reverso realizaram cálculos com Dinâmica Molecular a temperatura finita via *orthogonal tight binding Hamiltonian* (TBMD). As propriedades termodinâmicas foram obtidas analisando a entalpia e o volume em função da temperatura. Eles indicam que a temperatura de fusão da fase cristalina seria em 2700 K e da fase amorfa em 1500 K. Esses resultados podem ser interpretados como um superaquecimento e não uma fusão termodinâmica (encontro das energia livres nas fases sólidas e líquidas) (ver TAB. 4.10).

Em um outro estudo L. Brambilla et al.[133], estudaram a velocidade de interface em função da temperatura por simulação direta do movimento da interface em um modelo amorfo-líquido do Si usando o potencial EDIP via Dinâmica Molecular. Os resultados indicaram uma temperatura de fusão do amorfo em 1200 K, e a diferença em relação ao resultado experimental foi sugerido ser por causa da forte componente anarmônico do potencial EDIP.

Tendo apresentado o breve histórico de alguns estudos da fusão do Si amorfo, a partir dos resultados que obtivemos da energia livre do Si nas fases cristalina, líquida e amorfa construímos o diagrama da energia livre de Gibbs em função da fase cristalina na qual podemos determinar as temperaturas de fusão características do Si. Este diagrama é apresentado na FIG. 4.21.

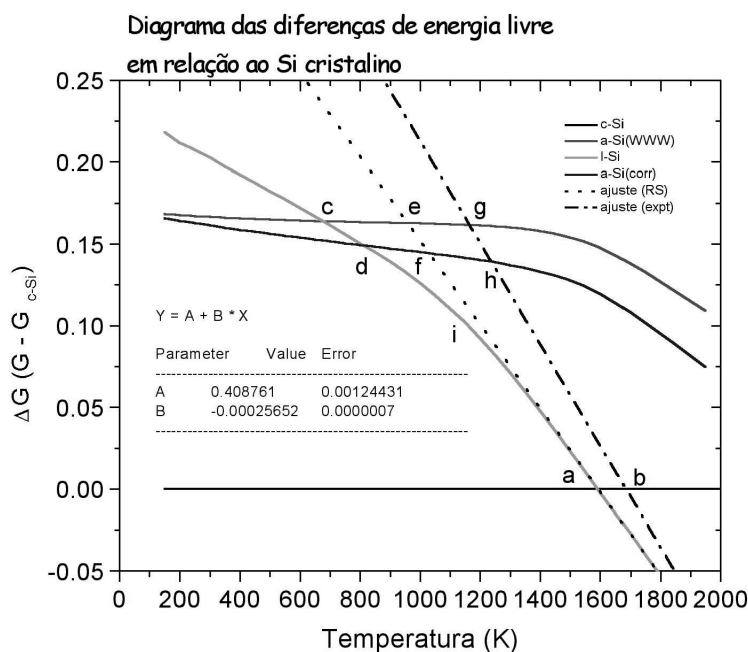


FIGURA 4.21

Item	Temperatura (K)	Significado
a	1582	Temp. de fusão do Si – EDIP.
b	1685	Temp. de fusão do Si - Experimental
c	676	Encontro de F_{WWW} sem correção da entropia configuracional com F_{vidro} .
d	812	Encontro de F_{WWW} corrigido com a entropia configuracional com F_{vidro} .
e	958	Temp. de fusão do a-Si sem correção da entropia configuracional.
f	1030	Temp. de fusão do a-Si com correção da entropia configuracional.
g	1165	Temp. de fusão do a-Si com o líquido experimental.
h	1238	Temp. de fusão do a-Si com correção com o líquido experimental.
i	1150	Temp. de transição vítrea. (T_g)

FIGURA 4.21 – Diagrama das diferenças de energias livres de Gibbs do a-Si (WWW) sem correção da entropia configuracional (em vermelho), com a correção (em azul), do l-Si via RS (em verde), ajuste para o líquido l-Si RS (linha pontilhada) e experimental (traço – ponto) em relação ao Si cristalino (em preto).

Analisando o diagrama na FIG. 4.21 observamos alguns fenômenos físicos muito interessantes. O primeiro é a fusão da fase cristalina, que ocorre no cruzamento da linha relativa ao c-Si (linha cheia preta) com o l-Si (linha cheia verde) obtida pelo *Reversible Scaling* e Monte Carlo, que é justamente a temperatura de fusão do Si cristalino (ver item **a** no diagrama) em $T=1582$ K. Para compararmos com os resultados experimentais do Si líquido incluímos no diagrama a expressão dada em (3.4) com $L_f = 0.47$ eV/átomo [128-130] e $T_f = 1686$ K (ver item **b** - linha traço-ponto).

Fazendo um ajuste dos resultados da fase líquida de 2000 a 3000 K (linha pontilhada) encontramos que o calor de fusão para o EDIP é de 0.40 eV/átomo, mais próximo dos resultados experimentais que os obtidos por Broughton e Li usando SW (0.32 eV/átomo) [120]. Isto nos permite ter uma idéia da diferença entre nossos resultados com EDIP para a fase líquida e os resultados experimentais do Si líquido.

Em relação ao sistema amorfo apresentamos 2 resultados, o primeiro (linha cheia vermelha) é a energia livre do a-Si(WWW) considerando apenas a parte vibracional. Note que o encontro com a fase líquida (item **c**) ocorre em 676 K, um resultado muito abaixo do resultado experimental.

Aqui temos duas questões importantes, a primeira é a necessidade de uma correção na energia livre de modo a incluirmos o termo de entropia configuracional (ver eq. 3.3) e a segunda é que observamos que o líquido sofre uma transição vítrea (discutiremos esta questão na próxima seção) em $T_g = 1150$ K. De modo, que o que vemos em **c** na verdade não é o encontro da energia livre vibracional do WWW com a fase líquida do Si, mas com um amorfo (vidro) obtido por resfriamento durante o cálculo de RS.

Incluindo a correção da entropia configuracional dada por Spaepen na energia livre do WWW (linha cheia azul) vemos que o encontro do WWW com o amorfo vindo do Líquido (vidro) é em **d** na temperatura de $T=812$ K.

Muito provavelmente tenha sido isto que ocorreu a análise do Broughton e Li, onde além de não ter sido considerada a entropia configuracional, a temperatura de fusão do amorfo fora obtida com o encontro da energia livre com o vidro de Si e não com o líquido de Si do SW de modo que esta temperatura de fusão foi pequena em relação aos resultados experimentais. Neste sentido, em nossos resultados com o EDIP aparentemente não ocorre uma coexistência de fase entre o líquido e o amorfo (WWW), uma vez que ocorre uma transição vítrea da fase líquida antes de encontrar com a energia livre do WWW.

Apesar disto, podemos estimar a temperatura de fusão utilizando o ajuste (linha pontilhada) da fase líquida do EDIP (supondo que ela não sofresse a transição vítrea). Com isto apenas considerando a energia livre vibracional (item **e**) a temperatura de fusão do amorfo WWW seria em $T=958$ K e considerando a correção devido a entropia configuracional nosso resultado é que o amorfo funde em $T=1030$ K. Já a temperatura de transição mecânica pode ser determinada pelo gráfico da entalpia em função da temperatura [ver FIG. 4.19] onde observamos um salto da energia em torno de $T=1500$ K. Este resultado é consistente com o apresentado por V. Rosato e M. Celino [131-132].

Nos itens **g** e **h** apresentamos o ponto de fusão sem (**g**) e com (**h**) correção em relação ao líquido experimental que são respectivamente 1165 e 1238 K, ou seja próximo aos resultados apresentados por Donovan et al.[128-129], lembrando que a estrutura amorfa do WWW não contém defeitos de coordenação.

Neste ponto surgem algumas perguntas importantes em relação ao estudo da fusão do Si amorfo:

1. Como os resultados experimentais para o ponto de fusão são obtidos a partir do prolongamento da energia livre dada na eq. 3.4, o que garante que ao fazermos um experimento de fato o líquido não sofresse uma transição vítrea e a eq. 3.4 não fosse mais válida?
2. Haveria coexistência de fase entre o líquido e o amorfo ?
3. Quais as características da transição vítrea no Si ?
4. Qual o caráter desta transição amorfo - líquido ?
5. Qual o valor correto da entropia configuracional ?

Tentaremos na medida do possível responder as perguntas acima dentro do método do Reversible-Scaling via Monte Carlo com o modelo EDIP. Em relação a primeira questão, o problema é que experimentos com Si líquido são muito complexos, uma vez que este sistema ao liquefazer ataca boa parte dos portos amostras.

Uma alternativa é fazer experimentos com *laser annealing* onde a amostra cristalina ou amorfa é submetida a um intenso feixe de laser sofrendo em um curto espaço de tempo a liquefação. Entretanto, este seria um processo fora do equilíbrio. As demais questões trataremos na seção seguinte onde discutiremos a transição vítrea do Si no enfoque do Monte Carlo com o EDIP.

4.4.2 Transição Vítre

Para respondermos algumas das questões colocadas na seção anterior devemos entender quais são as características de uma transição vítrea e como determinar o valor de temperatura em que ocorre esta transição. O processo da formação do vidro a partir do líquido pode ser visto na FIG. 4.22.

Partindo do sistema na fase líquida dois cenários são possíveis, um contínuo e outro descontínuo. Na FIG. 4.22 vemos o volume em função com a temperatura. Se resfriarmos o líquido a uma taxa muito lenta, em uma certa temperatura ocorre uma diminuição abrupta (descontínua) do volume e a inclinação da curva diminui. Isto significa que houve uma transição de fase na temperatura de fusão (T_f) alterando o coeficiente de expansão térmica (primeira derivada do volume) para um estado com menor expansão térmica que caracteriza o sólido [63].

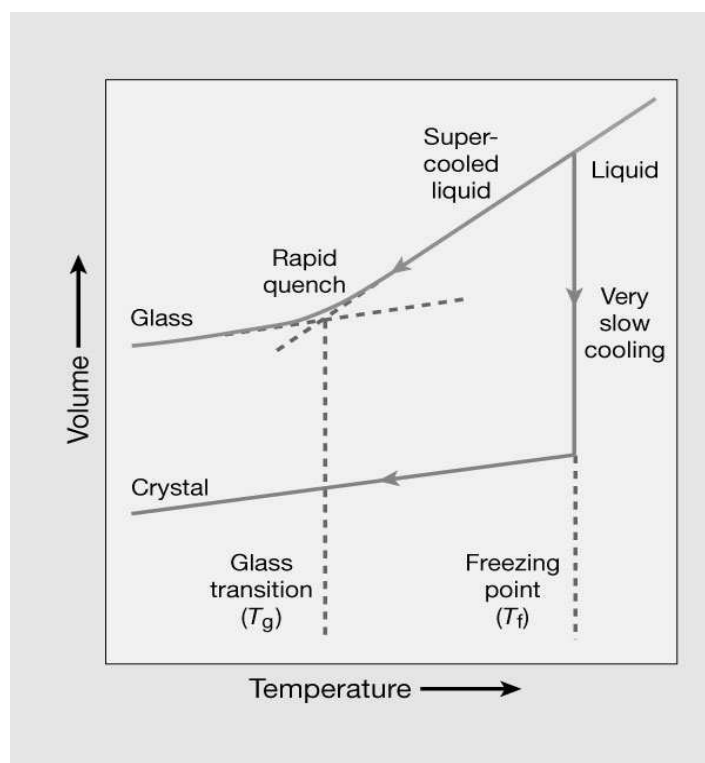


FIGURA 4.22 – Diagrama do volume com a temperatura descrevendo o processo de criação do vidro (em vermelho) e do cristal (em azul) a partir do sistema na fase líquida. Extraída de S. Torquato, *Nature* **405**, 521 (2000).

Se no entanto, fizermos o experimento com uma taxa de resfriamento muito rápida o sistema passa por T_f sem sofrer alguma alteração e a fase do líquido segue como um líquido super-resfriado até uma temperatura T_g que é a temperatura de transição vítrea. Nesta transição não há uma alteração descontínua do volume, mas uma alteração na inclinação da curva caracterizando uma expansão térmica de um sólido[63,134].

Podemos aplicar a mesma análise acima utilizando a entropia no lugar do volume, onde a alteração da inclinação da entropia se reflete no calor específico (primeira derivada da entropia) e o que veremos é uma descontinuidade no calor específico a pressão constante (C_p).

Neste enfoque uma das maneiras de determinarmos a temperatura de transição vítrea é onde a energia livre do líquido sofre alguma mudança de inclinação, ou seja analisando a entropia do Si na fase líquida. Para isto, realizamos um cálculo utilizando a mesma metodologia anterior com AS e RS partindo do sistema líquido obtido pelo aquecimento do cristal e realizando o cálculo do trabalho a partir do RS tendo o cuidado de variar a temperatura em $T=3000$ K até 100K e analisar as estruturas em cada uma dessas temperaturas. O resultado para entropia pode ser visto na FIG. 4.23.

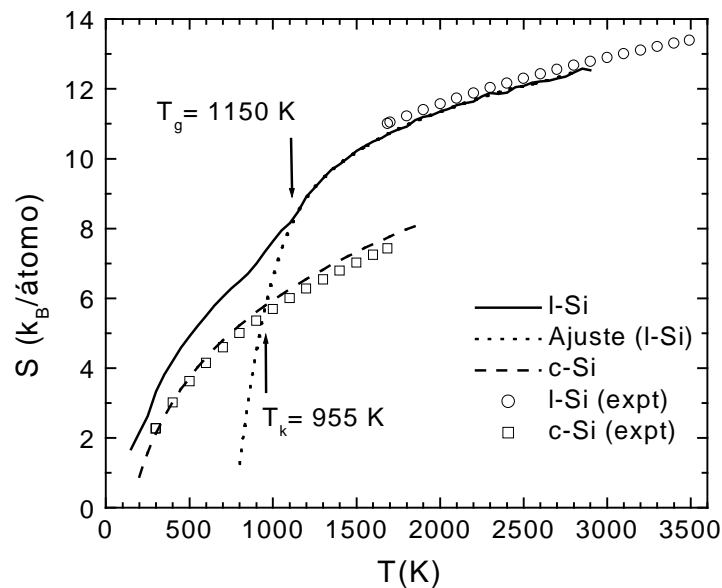


FIGURA 4.23 – Entropia do Si nas fases cristalina (tracejado) e líquida (cheia) em relação aos dados experimentais e ajuste da região na fase líquida (pontilhado). Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e de Kauzmann (T_K) a partir das entropia do Si na fase líquida e do ajuste para a fase líquida (pontilhado) (ver seção 4.4.2).

Na curva da entropia para a fase líquida podemos observar dois comportamentos distintos um de 3000 a 1150 K e outro de 1150 a 100K, o que vemos é uma mudança na entropia sugerindo que em $T=1150$ K teríamos uma transição vítrea, ou seja $T_g=1150$ K. Este resultado estaria em acordo com a usual definição de T_g se situar em $2/3$ da temperatura de fusão e com a estimativa feita por C. A. Angell et al. [135-137] baseada nos dados sobre a difusividade do Si cristalino e a auto-difusividade de Si em c-Si cujo os resultados situam T_g entre 1070K e um limite superior de 1170K.

Nossos resultados sugerem então que o Si modelado pelo potencial EDIP sofreria, do ponto de vista termodinâmico, uma transição vítrea padrão em $T_g = 1150$ K. Este resultado estaria em discordância com os obtidos por Keblinski et al. [125] na qual a transição líquido-amorfo para o EDIP seria de primeira ordem e ocorreria em 1170 K. Eles estimaram o calor latente da transição de primeira ordem em 0.10 ± 0.01 eV/átomo. Neste caso, na temperatura de transição deveríamos observar um salto na entropia de aproximadamente $1.0 k_B/\text{atom}$. Este salto seria maior que as flutuações em nossos resultados para entropia. Sendo que este salto seria facilmente observado em nossas simulações.

Pode-se concluir desses resultados que a análise de simulações a partir de interfaces entre diferentes fases em geometrias confinadas na escala microscópica pode induzir ao erro na determinação da natureza da transição observada. A observação da coexistência nesta escala não implica que o mesmo seria necessariamente verdade em escala macroscópica, pré-requisito para transições de primeira ordem.

Também na FIG. 4.23, é apresentado o ajuste da entropia na fase líquida em temperaturas posteriores a transição vítrea. Fazendo um ajuste polinomial dos resultados da entropia do líquido para $T > 1150$ K e extrapolando os valores para $T = 0$ K (linha pontilhada) vemos que a curva do líquido (se não houvesse transição vítrea) se encontra a do cristal (linha tracejada) e se torna abaixo do cristal o que não faz sentido físico (a energia livre do cristal seria maior que a do líquido). Esta temperatura $T=955$ K é denominada temperatura de Kauzmann (T_K) sendo de grande interesse no estudo dos vidros e líquidos super-resfriados.

O aparente paradoxo de termos um líquido com uma entropia menor que o cristal antes da temperatura de fusão (Crise da entropia), que em princípio violaria a terceira lei da termodinâmica, já havia sido explicado por Kauzmann em [138-139], onde não ocorre violação da terceira lei. Uma vez que, esta temperatura seria a temperatura de transição vítrea do vidro ideal e representaria um limite inferior da transição vítrea ($T_g \geq T_K$), onde

abaixo desta temperatura apenas uma configuração é possível (entropia configuracional nula), portanto mudando a inclinação da curva da entropia.

Na FIG. 4.25 apresentamos o gráfico da diferença de entropia entre o líquido e o cristal normalizado pela diferença de entropia na temperatura de fusão versus a temperatura normalizada (T/T_f). Este é o conhecido gráfico de Kauzmann e nos fornece uma idéia de como definir a fragilidade termodinâmica para líquidos que formam vidros.

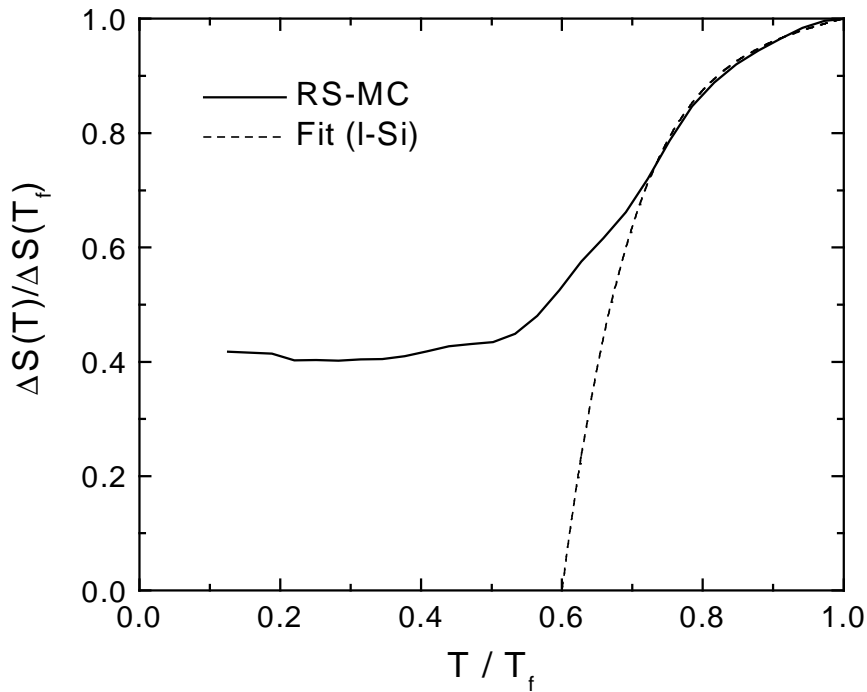


FIGURA 4.25 – Gráfico de Kauzmann da diferença de Entropia entre as fases líquida e cristalina do Si [$\Delta S(T)$] pela diferença entre da entropia na temperatura de fusão [$\Delta S(T_f)$] pela temperatura (T) escalonada pela temperatura de fusão (T_f). Os resultados incluindo a entropia do vidro (linha cheia) e o ajuste apenas para a parte líquida (pontilhado).

O conceito de fragilidade é entendido como a medida da rapidez com a qual as propriedades de um sistema líquido mudam quando este se aproxima do estado vítreo [139-140]. Normalmente se associa ao conceito de fragilidade apenas o aspecto cinético da transição vítrea [135,141]. Isto permite classificar os líquidos em sendo “*strong*” ou “*fragile*” a partir de suas propriedades de transporte. Em particular “*fragile*” seriam os líquidos cuja viscosidade varia fortemente próximo de T_g e “*strong*” aqueles líquidos que seguem a

dependência tipo Arrhenius com a temperatura. Para maiores detalhes sugerimos as referências [139,142-144].

Recentemente foi introduzido o conceito de fragilidade do ponto de vista termodinâmico em analogia à fragilidade cinética [141]. Uma das maneiras propostas é definir a fragilidade cinética $F_{k_{\frac{1}{2}}}$, tal como:

$$F_{k_{\frac{1}{2}}} = 2 \left(\frac{T_g}{T_{\frac{1}{2}}} \right) - 1 \quad (3.5)$$

onde T_g é a temperatura de transição vítrea e $T_{1/2}$ é a temperatura cujo o valor do $\log(\eta)$ está a meio caminho entre os valores de 10^{13} (definição de T_g) e 10^{-4} poise, onde η é a viscosidade

Na FIG. 4.26 reproduzimos os resultados obtidos por L-M. Martinez e C.A. Angell para o gráfico de Arrhenius da viscosidade para diversos líquidos e podemos observar a linha referente ao $\log(\eta)_{1/2}$ que é usada para obter o valor da fragilidade cinética segundo a eq. 3.5.

No caso termodinâmico existem diversas alternativas e sugestões para se definir a fragilidade [141,145]. No entanto, a alternativa mais apropriada é utilizar o valor de $F_{T_{\frac{3}{4}}}$ dado por:

$$F_{T_{\frac{3}{4}}} = 2 \left(\frac{T_g}{T_{\frac{3}{4}}} \right) - 1 \quad (3.6)$$

sendo que $T_{3/4}$ é a temperatura onde a razão $\Delta S(T_g)/\Delta S(T)$ vale $3/4$ no gráfico do excesso de entropia na temperatura vítrea pelo excesso de entropia com a temperatura.

Podemos observar este tipo de gráfico para diversos líquidos na FIG. 4.27 obtidas por L-M. Martinez e C.A. Angell. A opção em utilizar $F_{3/4}$ ao invés de $F_{1/2}$ para a fragilidade termodinâmica vem do fato da primeira incluir os líquidos com tendência a serem “strong”[145].

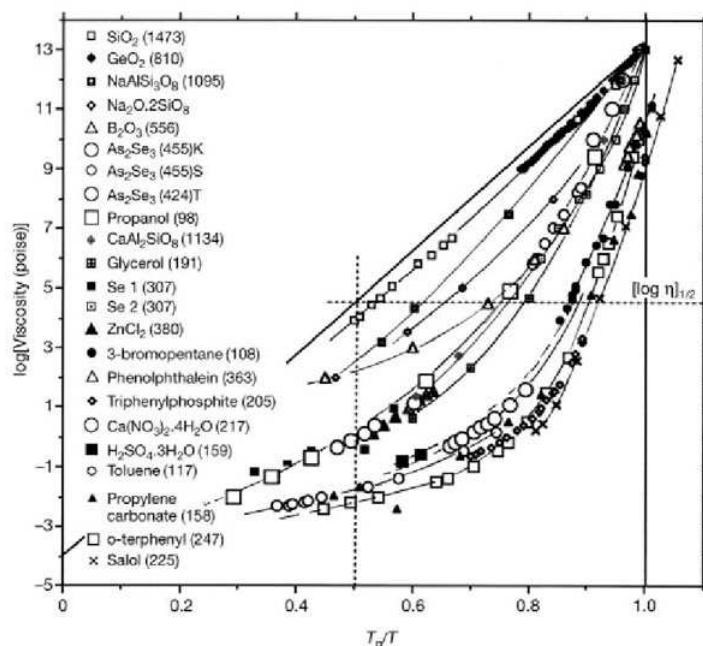


FIGURA 4.26 – Determinação da fragilidade cinética para diversos líquidos. A partir do gráfico tipo Arrhenius da viscosidade pelo temperatura escalonada pela temperatura de transição vítrea. Extraído de L-M. Martinez e C.A. Angell, *Nature* **410**, 663 (2001).

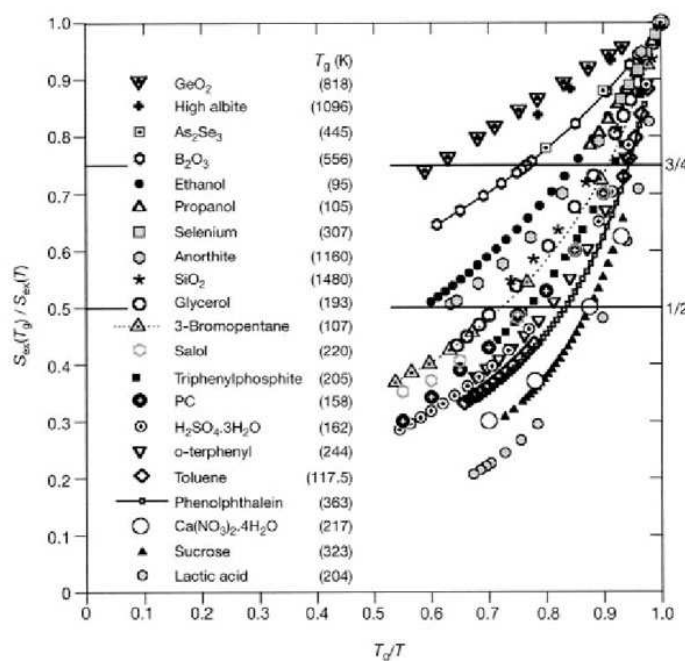


FIGURA 4.27 – Determinação da fragilidade termodinâmica para diversos líquidos. A partir do gráfico do excesso de entropia na temperatura de transição vítrea (T_g) pelo excesso de entropia pelo inverso da temperatura escalonada por T_g . Extraído de L-M. Martinez e C.A. Angell, *Nature* **410**, 663 (2001).

A partir de nossos resultados com a entropia fizemos o gráfico do excesso de entropia na temperatura vítrea pelo excesso de entropia em função do inverso da temperatura e apresentamos na FIG. 4.28. Neste gráfico vemos que o valor onde $\Delta S(T_g)/\Delta S(T)$ vale $3/4$ é em $T_g/T = 0.8188$ e a partir da eq. 3.6 determinamos que a fragilidade termodinâmica do Si líquido é $F_{3/4} = 0.6377$.

Para termos uma idéia deste valor em relação a outros líquidos podemos comparar com os resultados apresentados por L-M. Martinez e C.A. Angell que reproduzimos na FIG. 4.29 da fragilidade termodinâmica com a fragilidade cinética para diversos líquidos. Apesar de não termos obtido a fragilidade cinética, vemos que a fragilidade termodinâmica do Si situa-se na região próxima (ver linha pontilhada na FIG. 4.29) ao SiO_2 e Se que também possuem estruturas tetraédricas quando sólidos.

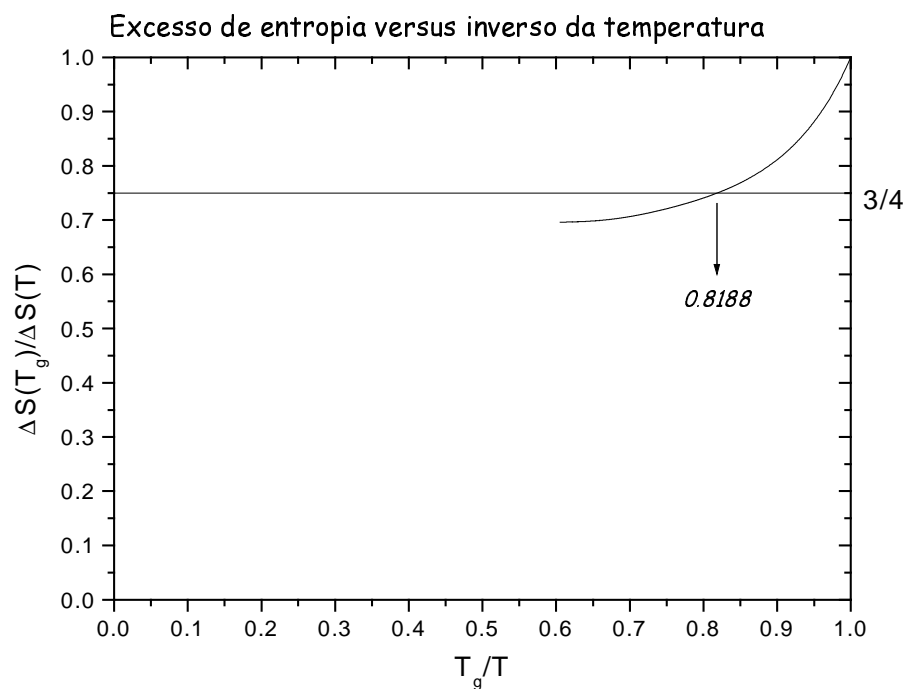


FIGURA 4.28 – Determinação da fragilidade termodinâmica para o Si líquido. A partir do gráfico do excesso de entropia na temperatura de transição vítrea (T_g) pelo excesso de entropia pelo inverso da temperatura escalonada por T_g .

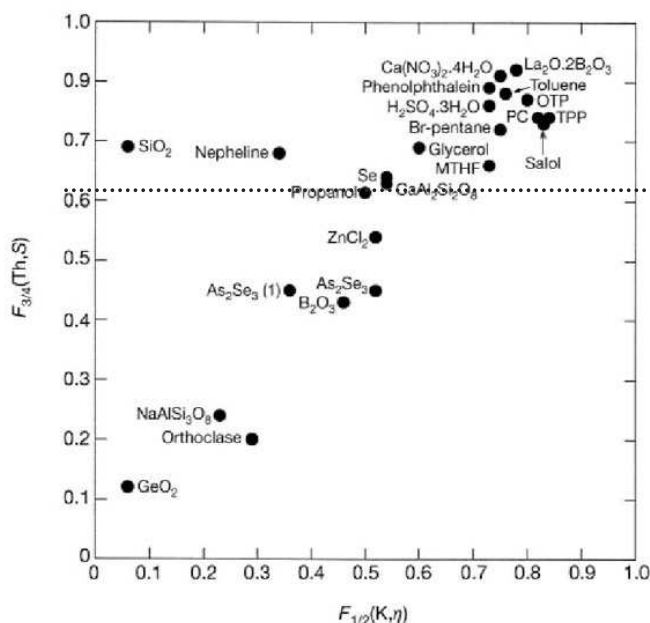


FIGURA 4.29 – Correlação entre a fragilidade termodinâmica e a fragilidade cinética para diversos líquidos. A linha pontilhada representa o valor da fragilidade termodinâmica que obtemos para o Si. Extraído de L-M. Martinez e C.A. Angell, *Nature* **410**, 663 (2001).

Nos restam duas questões a serem discutidas: a primeira consiste em que tipo de estrutura obtemos no final do cálculo de *Reversible Scaling* e em particular se existe reversibilidade quando resfriamos o líquido do Si e obtemos o vidro e reaquecemos para o líquido. A segunda questão é referente ao papel da entropia configuracional tanto nos sistemas líquidos quanto amorfos.

Para responder a primeira questão, realizamos um estudo com o *Reversible Scaling* onde resfriamos o líquido de $T=3000$ K a 100K calculando o trabalho durante o processo e a partir da estrutura final em $T=100$ K aquecemos de volta a $T=3000$ K. Isto permite descobrir o tipo de estruturas que temos em $T=100$ K e finalmente verificar se temos dissipação durante a transformação líquido-vidro-líquido.

Na FIG. 4.30 apresentamos o trabalho realizado para o processo líquido-vidro-líquido com a temperatura. Aqui estudamos 2 taxas de resfriamento (aquecimento) 5×10^5 e 2×10^6 passos Monte Carlo. Podemos notar que o processo é praticamente reversível para a taxa de 2×10^6 passos Monte Carlo, onde a dissipação é muito pequena. Enquanto que, para a taxa 5×10^5 o processo também é reversível, mas já ocorre uma quantidade maior de dissipação, ainda que relativamente pequena.

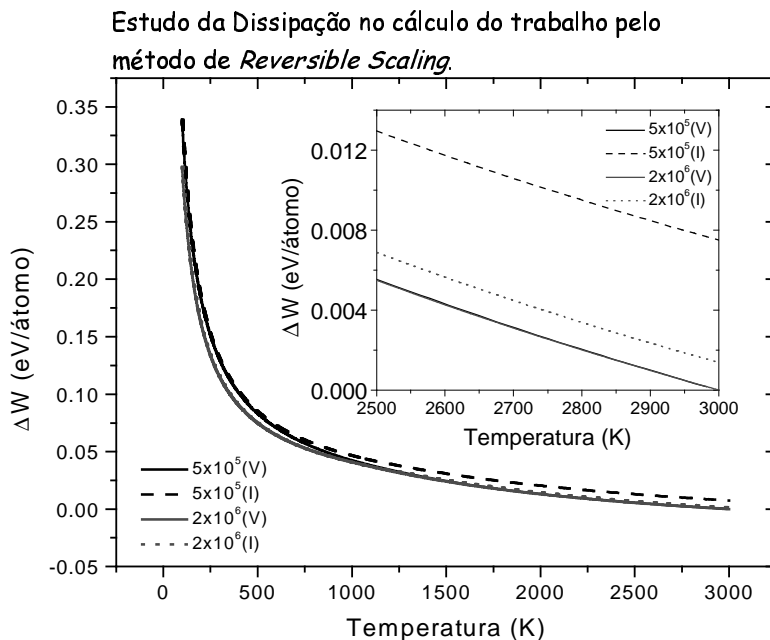
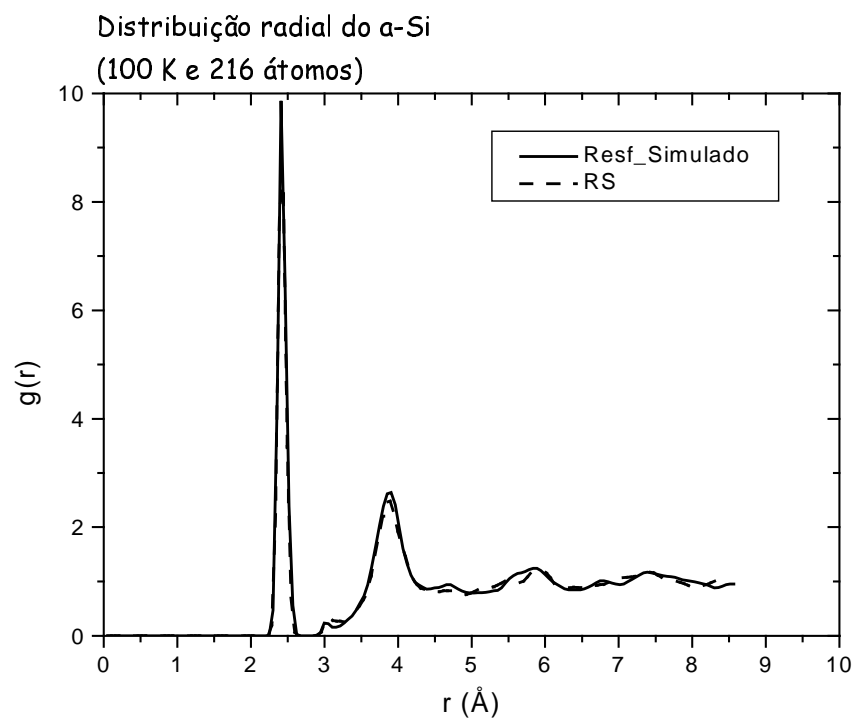


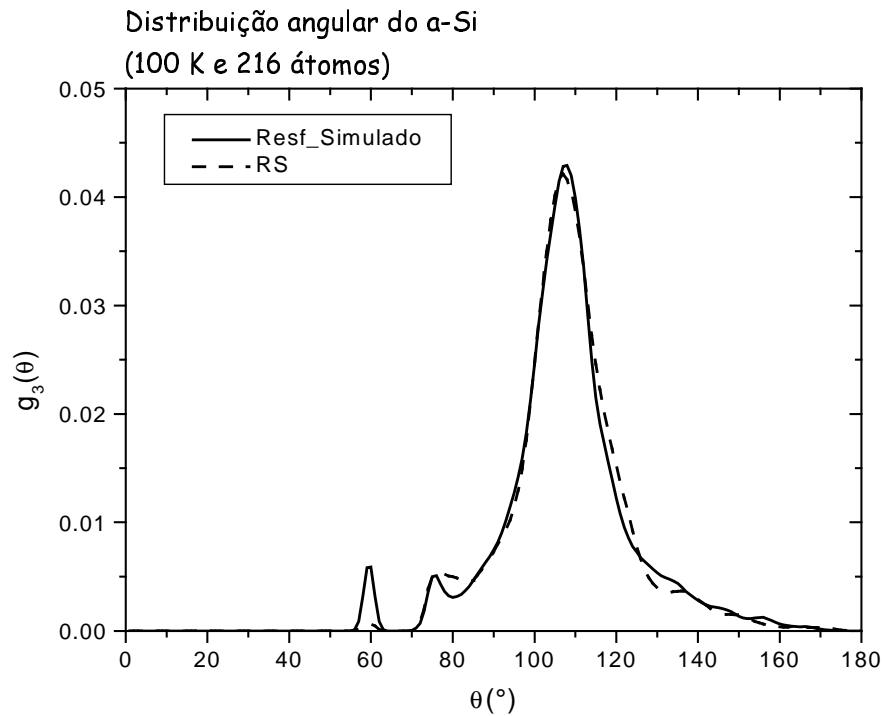
FIGURA 4.30 – Estudo da dissipação durante o processo do cálculo do trabalho pelo *Reversible Scaling*. Foram utilizados 5×10^5 (em preto) e 2×10^6 (em vermelho) passos Monte Carlo. Os índices I e V se referem a IDA ($100\text{K} \rightarrow 3000\text{K}$) e VOLTA ($3000\text{K} \rightarrow 100\text{K}$) respectivamente.

Analisando as propriedades estruturais da estrutura final obtida em $T=100\text{K}$ durante o processo de *Reversible Scaling* podemos verificar pela FIG. 4.31 que temos uma estrutura de a-Si e com propriedades estruturais “melhores” que as obtidas pelo resfriamento simulado com Monte Carlo e o potencial EDIP.

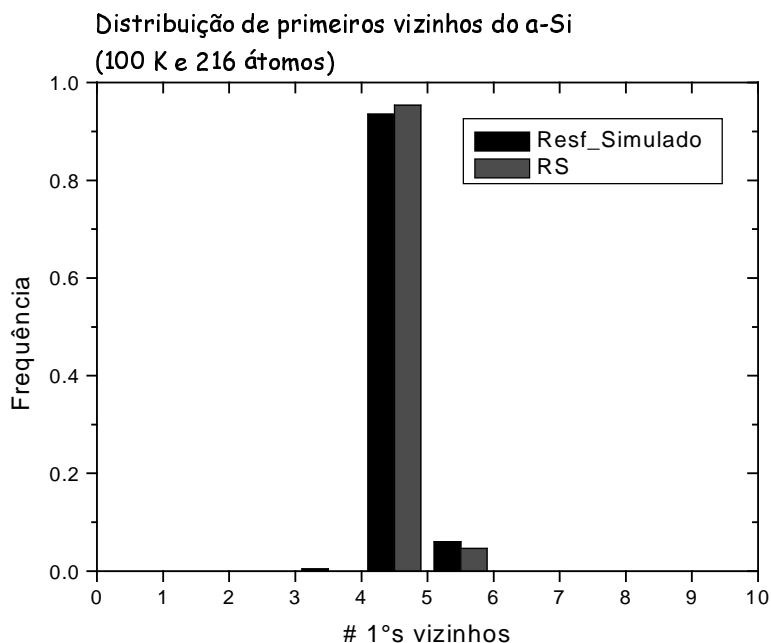
Note que a função distribuição radial são semelhantes (ver FIG. 4.31-a) e que na distribuição angular praticamente não temos o pico relativo ao ângulo de 57° (ver FIG. 4.31-b), cuja a explicação reside no fato de termos um menor número de defeitos de coordenação na estrutura final do *Reversible Scaling* [ver FIG. 4.31-c], sem possuir qualquer átomo subcoordenado. A explicação para a melhora nas propriedades estruturais está no fato de usarmos um número de passos MC muito maior para o cálculo do trabalho e faz com que as estruturas relaxem mais, diminuindo o número de defeitos de coordenação.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 4.31 – Diferença das propriedades estruturais entre as estruturas em 100K obtidas pelo processo de resfriamento simulado via Monte Carlo com o potencial EDIP e a estrutura final do cálculo do *Reversible Scaling*. Foram utilizadas células com 216 átomos a pressão externa nula.

Finalmente, existe um problema bastante atual que é o papel da entropia configuracional nas transições vítreas. Em nosso estudo da entropia do líquido a parte configuracional aparece implicitamente uma vez que fazemos o cálculo em referência ao fluido inverso 12, entretanto não conseguimos separar os valores da entropia relativas a configuração (todas as combinações possíveis da estrutura) da parte vibracional.

No caso do amorfo, como nossa referência é o cristal de Einstein temos acesso apenas à parte vibracional da entropia e utilizamos o resultado do Spaepen como alternativa para incluirmos a parte configuracional. Para que nosso modelo ficasse inteiramente consistente deveríamos utilizar uma metodologia para encontrarmos a parte configuracional tanto do líquido quanto do amorfo.

É possível entretanto obtermos a entropia configuracional de um modo direto a partir da análise do gráfico de Kauzmann. Note que abaixo dos valores correspondente a $T/T_m \approx 0.5$ ($T \approx 800\text{K}$), ΔS torna-se praticamente constante. Isto ocorre porque abaixo desta temperatura a curva da entropia da fase desordenada basicamente apresenta o mesmo comportamento da fase cristalina (Note também o ponto de inflexão em torno de 800 K na curva para o líquido na FIG. 4.23). Desta forma, é possível estimar a entropia configuracional da fase vítrea do EDIP do excesso de entropia na FIG. 4.25 na região onde ΔS é aproximadamente constante.

Desses resultados obtemos um valor do excesso de entropia em $1.20 \text{ k}_B/\text{átomo}$. Este excesso de entropia na verdade é a soma das contribuições vibracionais e configuracionais da entropia. A parte vibracional foi obtida a partir do cálculo do AS e RS para o a-Si obtido no final do processo do RS para o líquido. Desta forma encontramos que o excesso de entropia do a-Si é de aproximadamente $0.24 \text{ k}_B/\text{átomo}$. Desta forma, a entropia configuracional para este a-Si é de $0.96 \text{ k}_B/\text{átomo}$.

Este resultado concorda muito bem com recentes resultados obtidos por Vink e Barkema para o a-Si. Eles obtiveram um valor de $0.93 \text{ k}_B/\text{átomo}$, utilizando uma metodologia baseada na combinação das teorias de informação e grafos. Ou seja, completamente distinta das que utilizamos.

Uma vez obtido o valor da entropia configuracional de nossa amostra de a-Si é possível estimarmos corretamente o ponto de fusão do a-Si. Como podemos ver na FIG. 4.32, o diagrama de fases para o Silício incluindo o valor obtido para a entropia configuracional do a-Si nos dá um valor de 1423 K para o ponto de fusão do a-Si. Ainda mais próximo dos resultados experimentais.

Neste capítulo, mostramos que as simulações computacionais podem modelar sistemas desordenadas em sintonia com resultados experimentais. Mais importante, esses métodos nos permitiram obter informações que experimentalmente são inacessíveis e explorar problemas bastante complexos como a transição vítrea e a natureza da transição amorfo – líquido no silício.

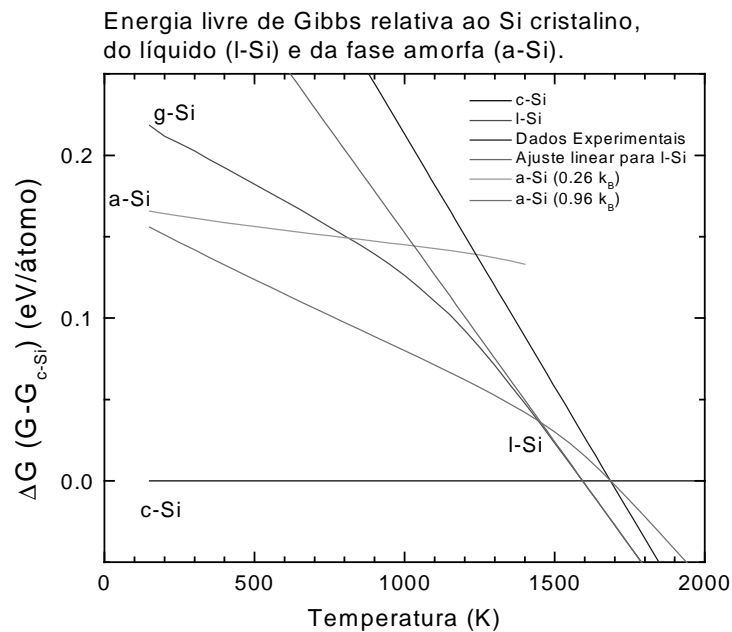


FIGURA 4.32 – Diagrama das diferenças de energias livres de Gibbs do a-Si (WWW) com a correção do Spaepen para a entropia configuracional (em verde), com a correção de $0.96 k_B$ /átomo (em amarelo escuro), do l-Si via RS (em vermelho), ajuste para o líquido l-Si RS (magenta) e experimental (azul) em relação ao Si cristalino (em preto).



Capítulo 5

Supra-ordem:

Clatratos semicondutores

“Chemistry is driven by the desire for new functions, with the study of structure as a necessary first step towards the achievement of that goal. Ideally, useful materials would be designed by taking a single molecule and ‘sticking it’ to others of its kind to form three-dimensional assemblies. Implied in such a strategy is the ability to fine-tune function without necessarily disturbing structure.”

G. R. Desiraju
Chemistry beyond the molecule
Nature **412**, 397 (2001).

Neste Capítulo, seguiremos na exploração da ordem & desordem nos materiais através do conceito de supra-ordem. Serão apresentadas e discutidas as propriedades dos clatratos de Si, Ge e C.

5. Supra-ordem: Clatratos

5.1 Introdução

No capítulo precedente exploramos o conceito da ordem na desordem a partir do estudo do silício nas fases amorfa e líquida. Neste capítulo, entretanto, retornaremos ao conceito de ordem e trataremos da ordem sobre a própria ordem, ou melhor, da supra-ordem estrutural. Devemos dizer agora o que compreendemos como supra-ordem estrutural. A idéia aparece da observação de que, nos materiais, estruturas ordenadas de natureza simples (cúbica, cúbica de face centrada, diamante, etc.) podem levar a estruturas ordenadas ainda mais complexas, por isso o termo supra-ordem.

A questão é que, apesar de serem ordenadas, a complexidade estrutural desses sistemas torna o tratamento por parte dos métodos tradicionais da teoria cristalina bastante difícil, deixando o tratamento computacional mais interessante e atraente. Além disso, a supra-ordem pode levar ao aparecimento de novos materiais cujas propriedades poderiam ser inicialmente determinadas por simulações computacionais. Sugerindo, entre outras coisas, rotas para sua síntese experimental. Para explorar computacionalmente o conceito de supra-ordem, escolheu-se como caso de estudo os sistemas conhecidos como clatratos.

Nos últimos anos, houve um considerável interesse nos semicondutores de Si, Ge e C sob a forma de clatratos, basicamente devido às propriedades interessantes que esses sistemas apresentam. Por exemplo, os clatratos de Si foram os primeiros semicondutores covalentes sp^3 a exibirem supercondutividade ao serem dopados por metais alcalinos terrosos [146]. Além disso, investigações via cálculos *ab initio* demonstraram que os clatratos livres de convidados¹ de Si [147-148], Ge [149-151] e C [152-153] possuem *band gap* largo, o que seria bem interessante para se produzir uma nova classe de dispositivos eletrônicos.

No caso do Si, o clatrato livre de convidados¹ foi recentemente sintetizado por Griko et al. através da separação por densidade do Na_xSi_{136} [154]. Não apenas os clatratos de Si são interessantes, os clatratos análogos de germânio e carbono têm atraído muita atenção devido às suas propriedades de baixa compressibilidade [152,155], alta dureza

¹ Esta denominação refere-se ao fato que estas estruturas normalmente são dopadas por metais.

[153] e à possibilidade de poderem ser utilizados em aplicações termoelétricas, apenas alterando a concentração do metal convidado no clatrato [156].

Os clatratos são fases estendidas do Si, Ge e C [157-158]. Apesar de existirem diferentes formas dessas estruturas [159], duas delas têm atraído muita atenção: tipos I e II. A estrutura do clatrato tipo I tem célula unitária do tipo cúbica simples com 46 átomos localizados em três tipos de sítios com diferentes simetrias: $16i$, $6c$ e $24k$. Essa estrutura pode ser obtida pela combinação de poliedros: seis tetracaidecaedros (gaiolas com 24 átomos) e dois dodecaedros (gaiolas com 20 átomos) por célula unitária. A estrutura do clatrato tipo I indicando os três diferentes sítios é mostrada na FIG. 5.1.

O clatrato tipo II tem 34 átomos em uma célula unitária do tipo Cúbica de Face Centrada com três diferentes sítios com simetrias: $8a$, $32e$ e $96g$. Esse tipo também é conhecido pela sua forma cúbica com 136 átomos. A estrutura é gerada por poliedros formados por 2 gaiolas com 28 átomos e 4 gaiolas com 20 átomos por célula unitária. Na FIG. 5.1-b, a estrutura do clatrato tipo II é apresentada com seus distintos tipos de sítios.

A maioria dos estudos em sistemas do tipo clatratos livre de convidados têm se dedicado a investigar as propriedades eletrônicas e estruturais a 0K nos mais diversos níveis de acurácia, de simulações com potenciais interatômicos [155,159], *Tight-Binding* [160-161] até cálculos *ab initio* [147-150, 152-153, 162-163]. Entretanto, pouca atenção tem sido dada ao estudo dos efeitos de temperatura finita e das propriedades termodinâmicas nesses materiais.

Em particular, a informação sobre as propriedades termodinâmicas em função da temperatura é interessante para se propor novas alternativas na síntese desses materiais [87,164]. É sobre isso que trata o recente trabalho de Moriguchi et al., onde as propriedades termodinâmicas dos clatratos de Si foram estimadas a partir de cálculos harmônicos.

Em nosso trabalho sobre os clatratos, apresentaremos uma extensão dos cálculos do Moriguchi, utilizando o método do *Reversible Scaling* [85,86] no enfoque do Monte Carlo, estimamos a energia livre e a entropia vibracional para os clatratos de Si. Neste estudo utilizamos dois diferentes potenciais interatômicos (EDIP [52] e Tersoff [49]) e incluímos todos os efeitos anarmônicos. Também investigamos a determinação das propriedades de fusão dos clatratos de Si usando o potencial EDIP.

Nós estudamos as propriedades termodinâmicas em função da temperatura para os clatratos de germânio e carbono, demonstrando as diferenças e similaridades entre esses sistemas para o Si, Ge e C. Assim, determinamos as propriedades estruturais como a

função de correlação de pares, a distribuição angular, o número de coordenação médio e a evolução topológica em função da temperatura até esses sistemas sofrerem uma transição para a fase líquida.

Como objetivo deste estudo, demonstraremos que os efeitos de anarmonicidade e as diferenças entre os sítios na estrutura dos clatratos desempenham um importante papel nas propriedades estruturais, termodinâmicas e energéticas desses sistemas.

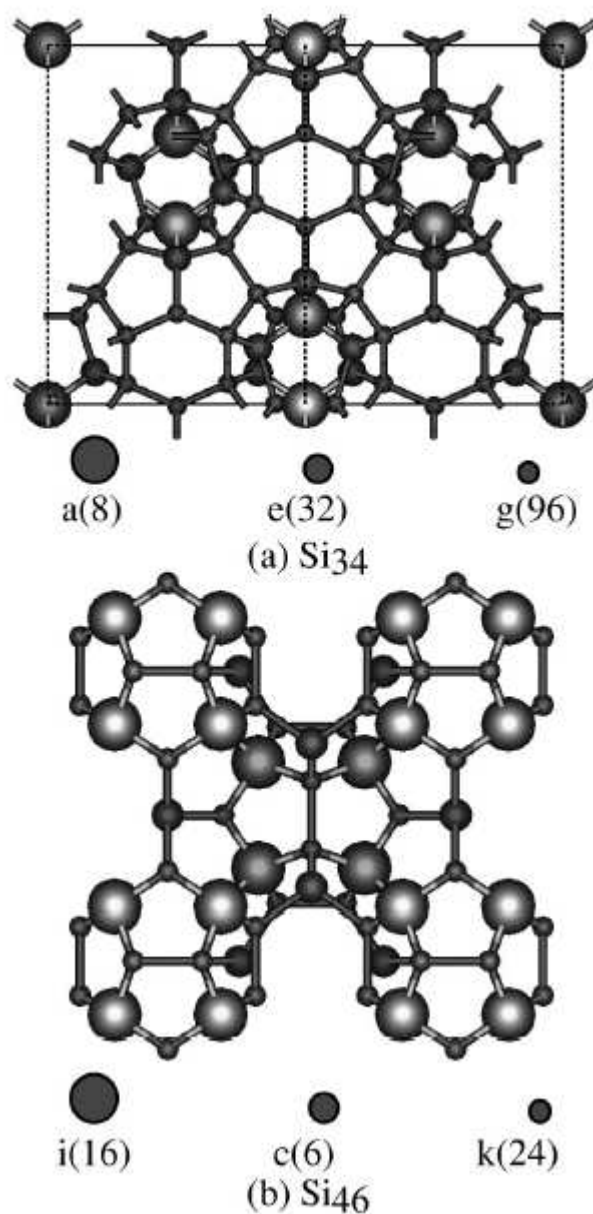


FIGURA 5.1 – As estruturas dos clatratos tipos II (a) e I (b). Cada estrutura possui três tipos de sítios não-equivalentes (ver texto).

5.2 Metodologia

Para estudarmos os clatratos, utilizamos dois tipos de potenciais já descritos anteriormente: Tersoff e EDIP. Apesar de não terem sido parametrizados incluindo os clatratos, acreditamos que ambos os potenciais são adequados para nosso estudo, uma vez que o potencial Tersoff foi intensamente testado para as mais diferentes estruturas de silício, germânio e carbono e o EDIP descrever corretamente as três fases do Si (cristalina, líquida e amorfa).

Para investigarmos as propriedades termodinâmicas e estruturais dos clatratos tipos I e II do Si, Ge e C, utilizamos simulações Monte Carlo usando o algoritmo de Metropolis sob as condições de NPT constantes, onde a pressão externa foi mantida nula durante toda a simulação.

Foram utilizadas supercélulas sujeitas às condições periódicas de contorno com $2 \times 2 \times 2$ para o Si_{34} (272 átomos) e Si_{46} (368 átomos) e supercélulas com 216 átomos para as estruturas tipo diamante. Utilizamos as mesmas condições para as estruturas do Ge e C. Os efeitos de tamanho foram estimados realizando-se simulações com supercélulas $3 \times 3 \times 3$ tanto para o Si_{34} quanto o Si_{46} e células computacionais com 512 átomos para o Si cristalino. Não foi observada nenhuma diferença significativa nas propriedades estruturais e termodinâmicas.

Para calcularmos a energia livre e a entropia, nós utilizamos o método do *Reversible Scaling*, que já discutimos anteriormente. No caso dos clatratos, a energia livre de referência foi obtida usando o *Adiabatic Switching*, onde calculamos o trabalho realizado para transformar o Hamiltoniano dos átomos nos clatratos no Hamiltoniano do Cristal de Einstein, cuja energia livre é conhecida analiticamente.

As estruturas dos clatratos foram termalizadas em 100 K sobre pressão externa nula. Por meio do método de resfriamento simulado no enfoque de Monte Carlo, essas configurações foram resfriadas até 0K para estudarmos a energética e as propriedades estruturais no estado fundamental. As configurações a 0K foram aquecidas até 6000K para sistemas de Si e Ge e até 12000 K para sistemas de C usando uma taxa de aquecimento de 2×10^{-3} K/passos MC. Durante o processo, as propriedades estruturais como função correlação de pares, distribuição angular e número de coordenação foram calculadas em função da temperatura.

Para realizarmos os cálculos de energia livre utilizando o RS e AS, utilizaram-se as configurações de equilíbrio obtidas em 100 K para o Si e Ge e em 500 K para o C. Essas temperaturas de referência foram escolhidas de modo a minimizar os efeitos quânticos e os erros estatísticos do cálculo da energia livre.

Foram realizadas 25 diferentes trajetórias sob um “tempo”² de ligação de 3×10^5 passos MC sob condições de NVT constantes para cada sistema nos cálculos de AS. Para os sistemas de referência, as frequências angulares dos osciladores harmônicos foram escolhidas para estarem próximas aos modos vibracionais dos sistemas na estrutura do diamante. Essas frequências foram: para o Si ($\omega_{\text{Si}} = 28 \text{ Trad/s}$), Ge ($\omega_{\text{Ge}} = 15 \text{ Trad/s}$) e C ($\omega_{\text{C}} = 189 \text{ Trad/s}$) [165].

As simulações RS foram estimadas sob condições de NPT constantes. A energia livre foi calculada de $T=100\text{K}$ até $T=2000 \text{ K}$ para o Si e Ge e de $T=500\text{K}$ até $T=8000\text{K}$ para o C. Realizaram-se 5 trajetórias de escalonamento diferentes com um “tempo” de 5×10^5 passos MC. Os erros nos cálculos de RS e AS foram estimados em $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ eV/átomo}$ no intervalo de temperatura estudado.

5.3 Propriedades Estáticas

Nesta seção, apresentaremos os resultados das propriedades estruturais e energéticas dos clatratos tipos I e II. As estruturas foram otimizadas a partir de simulações Monte Carlo em 0K. No caso do Si utilizamos os potenciais EDIP e Tersoff e para o Ge e C usando apenas o potencial Tersoff.

Os valores obtidos para a energia coesiva, o parâmetro de rede e a densidade dos clatratos são apresentados nas TAB. 5.1 e 5.2. Para efeito de comparação, são também mostrados os resultados para a estrutura diamante. Para todos os sistemas (Si, Ge e C), o clatrato tipo II é energeticamente mais favorável que o tipo I. Para o Si usando o potencial EDIP, a diferença de energia entre as estruturas dos clatratos é de 0.01 eV/átomo , enquanto que utilizando o Tersoff essa diferença é de 0.02 eV/átomo . O mesmo valor foi

² Como no Monte Carlo a variável tempo não aparece explicitamente, aqui se tem a conotação de uma evolução de passos do processo markoviano.

obtido para essa diferença no caso do Ge, mas para o C a diferença é maior (0.064 eV/átomo) do que para os demais sistemas.

Tabela 5.1 – Propriedades estáticas dos clatratos de Si tipos I e II a T=0K. Energia coesiva (E_c), diferença em relação à energia do diamante (ΔE), densidade (ρ), densidade relativa em relação à densidade do diamante (ρ/ρ_{cd}) e o parâmetro de rede (a_0) obtidos usando os potenciais Tersoff e EDIP.

	EDIP			Tersoff		
	Si_{46}	Si_{34}	Si_{cd}	Si_{46}	Si_{34}	Si_{cd}
E_c (eV/átomo)	-4.508	-4.606	-4.65	-4.572	-4.591	-4.630
ΔE (eV/átomo)	0.052	0.044	0.0	0.058	0.039	0.0
ρ (g/cm ³)	2.041	2.017	2.329	2.050	2.029	2.327
ρ/ρ_{cd}	1.14	1.16	1.0	1.14	1.15	1.0
a_0 (Å)	10.168	14.649	5.430	10.152	14.622	5.432

Tabela 5.2 – Propriedades estáticas dos clatratos de Ge e C tipos I e II a T=0K. Energia coesiva (E_c), diferença em relação à energia do diamante (ΔE), densidade (ρ), densidade relativa em relação à densidade do diamante (ρ/ρ_{cd}) e o parâmetro de rede (a_0) obtidos usando o potencial Tersoff.

	Ge_{46}	Ge_{34}	Ge_{cd}	C_{46}	C_{34}	C_{cd}
E_c (eV/átomo)	-3.780	-3.799	-3.851	-7.166	-7.231	-7.371
ΔE (eV/átomo)	0.071	0.052	0.0	0.204	0.140	0.0
ρ (g/cm ³)	1.672	1.628	5.327	6.061	3.047	3.519
ρ_{cd}/ρ	1.14	1.15	1.0	1.14	1.16	1.0
a_0 (Å)	10.587	15.243	5.657	6.692	9.619	3.566

Nossos resultados obtidos a partir do MC-Tersoff estão em concordância com outros resultados teóricos calculados via Dinâmica Molecular, utilizando-se o mesmo potencial [87,159]. Para os resultados com o EDIP, é a primeira vez que as propriedades dos clatratos são descritas utilizando esse potencial.

Os clatratos são estruturas abertas e seus volumes atômicos são muito maiores que o da estrutura do diamante. Por isso, esses sistemas têm densidades menores que a da estrutura do diamante. Isso pode ser visto nas TAB. 5.1 e 5.2, onde o clatrato tipo II é menos denso do que o tipo I para todos os sistemas estudados. Nota-se que as densidades relativas, comparadas com a densidade do diamante, são similares tanto para o Si quanto para o Ge e C.

Os parâmetros de rede usando potenciais empíricos para o Si são sistematicamente menores (2%) do que os obtidos via cálculos *ab initio* [147-148]. Enquanto que, para o caso do Ge, esses valores são maiores (1%) [149,150]. Para o carbono, nós encontramos que o valor do parâmetro de rede é similar ao encontrado por Perottoni e Jornada utilizando cálculos de primeiros princípios [153].

Como apontado por Moriguchi et al. [87], os tipos I e II têm sítios não-equivalentes. Sendo que esses sítios contribuem diferentemente para a energia total e as energias de formação de vacâncias nos clatratos. Apresentamos na TAB. 5.3 as contribuições de cada tipo de sítio para a energia média por sítio. A energia de formação de monovacâncias nos clatratos será discutida no próximo capítulo.

Tabela 5.3 – Energia por sítio dos clatratos tipos I e II em eV/átomo.

	<i>Si(EDIP)</i>	<i>Si (Tersoff)</i>	<i>Ge</i>	<i>C</i>
<i>Diamante (cd)</i>	-4.650	-4.630	-3.851	-7.371
<i>Tipo I (46)</i>				
6c	-4.637	-4.623	-3.836	-7.321
16i	-4.646	-4.612	-3.846	-7.361
24k	-4.556	-4.524	-3.722	-6.999
<i>Tipo II (34)</i>				
8a	-4.640	-4.625	-3.843	-7.355
32e	-4.639	-4.620	-3.840	-7.354
96g	-4.593	-4.578	-3.781	-7.180

Para o tipo I (Si_{46}), temos três tipos de sítios: $6c$, $16i$ e $24k$. Segundo nossos resultados para todos os sistemas (Si, Ge e C), os átomos localizados nos sítios tipo $24k$ têm energias maiores que os átomos localizados nos sítios $6c$ e $16i$, cujas energias por sítios são similares. No Si, a diferença de energia por sítio na posição $24k$ em relação aos demais sítios é cerca de 0.1 eV/átomo (0.08 eV/átomo) usando o potencial Tersoff (EDIP). Já para o Ge, essa diferença é cerca de 0.12 eV/átomos, enquanto que para o C a diferença é ainda maior (0.35 eV/átomo). Essas diferenças, também observadas por Moriguchi et al., devem-se ao fato de que os átomos na posição $24k$ estão sob uma forte distorção angular.

5.4 Propriedades Termodinâmicas

Em seu recente trabalho, K. Moriguchi et al. [87] utilizaram o potencial de Tersoff para calcular as propriedades termodinâmicas dos clatratos de Si através da aproximação harmônica. Nesse trabalho, eles argumentam que os efeitos devido à anarmonicidade são assumidos não serem importantes em extensão com as conclusões reportadas por Porter et al. na referência [166]. Entretanto, as estruturas abertas dos clatratos sugerem que esses efeitos deveriam ser relevantes e incluídos na determinação das propriedades termodinâmicas dessas estruturas.

Para estimarmos os efeitos de anarmonicidade, apresentamos na FIG. 5.2 os resultados para os clatratos Si_{34} e Si_{46} via RS-MC comparados com o cálculo harmônico (CH). Considerando que o mesmo potencial foi utilizado em ambos os cálculos, nossos resultados indicam que os efeitos de anarmonicidade são importantes para as estruturas dos clatratos. Existe uma boa concordância entre os cálculos no regime de baixas temperaturas tanto para o Si_{34} quanto o Si_{46} . Mas, com o aumento da temperatura os efeitos anarmônicos tornam-se relevantes, havendo uma diferença em cerca de 0.1 eV/átomo entre os cálculos. Note que, mesmo para o caso do Si cristalino (ver Capítulo 3 – FIG. 3.15), os efeitos de anarmonicidade tornam-se igualmente importantes no regime de altas temperaturas.

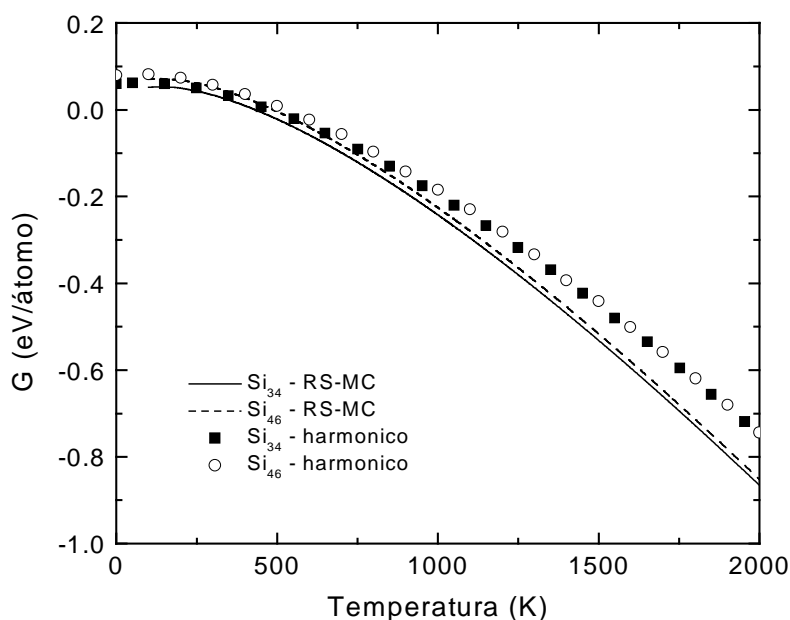


FIGURA 5.2 - Energia livre absoluta de Gibbs para os clatratos tipos I e II com o potencial Tersoff. As linhas representam respectivamente o cálculo via RS-MC (cheia – Si_{34} e tracejada – Si_{46}). Os símbolos representam os cálculos harmônicos (quadrado – Si_{34} e círculo – Si_{46}).

Os resultados para a entropia e a entalpia dos clatratos Si_{34} e Si_{46} e do Si na fase cristalina (cd-Si), utilizando o potencial Tersoff, são apresentados respectivamente nas FIG. 5.3 e 5.4. Nós observamos que os valores da entropia entre as estruturas são similares, o que significa que, para o modelo do Tersoff, a diferença de energia livre entre o Si cristalino e as estruturas dos clatratos é basicamente devida à diferença de entalpia (ver detalhe na FIG. 5.4). Na FIG. 5.4, o ponto de fusão mecânico [123] das estruturas do Si foi estimado no intervalo de temperatura entre 3000K e 3500K: Si_{34} (3460 K) e Si_{46} (3440 K) e do cd-Si (3490 K).

Em seu trabalho, Moriguchi et al. estimaram, pela posição da interface sólido-líquido, os pontos de fusão para os clatratos e o Si cristalino utilizando simulações de dinâmica molecular com o potencial de Tersoff. Contudo, esse tipo de estimativa apresenta uma larga distribuição de temperatura, por exemplo, no caso do Si_{34} (Si_{46}) o intervalo de temperatura dessa interface é 2200 a 2600 K (2146 a 2546K) e os pontos de fusão estimados em 2400 K (2380K). Devemos, entretanto, lembrar que o potencial Tersoff é conhecido por superestimar os valores do ponto de fusão para o Si cristalino (em torno de 2400 K) em comparação com os resultados experimentais de 1685 K.

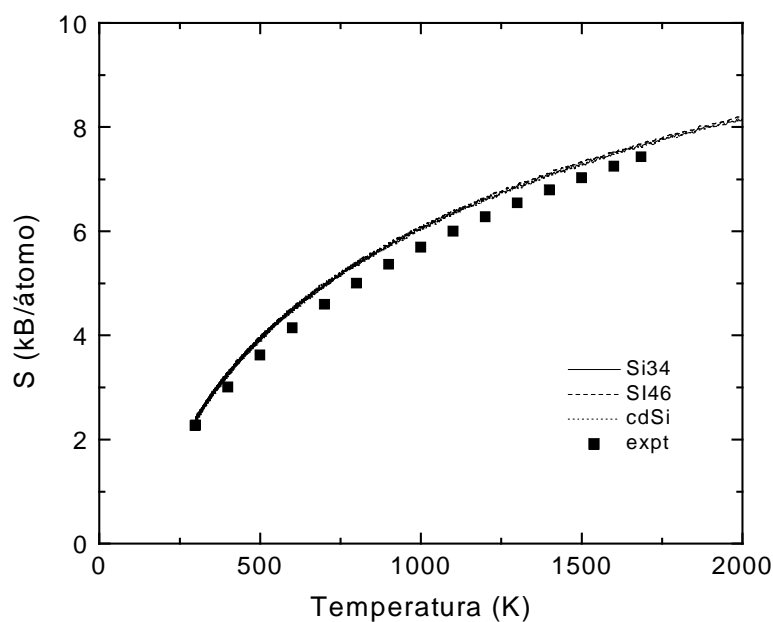


FIGURA 5.3 – Entropia vibracional absoluta para os clatratos Si_{34} (cheia) Si_{46} (tracejado) e Si na fase cristalina (pontilhado) com o potencial Tersoff comparada com os resultados experimentais para a fase cristalina (quadrado).

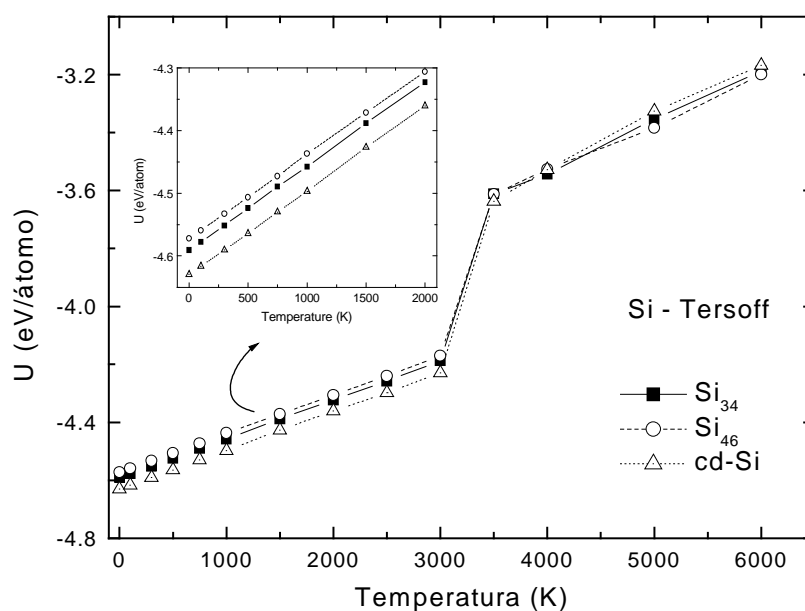


FIGURA 5.4 - Energia interna a pressão nula para os clatratos Si_{34} (quadrado) e Si_{46} (círculo) e o Si na fase cristalina (triângulo) com o potencial Tersoff. Em detalhe, o comportamento da fase sólida.

Para uma melhor estimativa das propriedades termodinâmicas do Si_{34} e Si_{46} , nós determinamos o ponto de fusão a partir da temperatura onde a energia livre de Gibbs da fase líquida cruza com a da fase sólida (coexistência entre as fases). Nós utilizamos o RS-MC juntamente com o potencial EDIP.

Gostaríamos de reforçar que, embora as estruturas dos clatratos não tenham sido incluídas no ajuste dos parâmetros do potencial EDIP, esse potencial captura as propriedades termodinâmicas e estruturais do Si nas fases cristalina, amorfa e líquida em boa concordância com os resultados experimentais, como vimos no capítulo anterior. Na FIG. 5.5, apresentamos nossos resultados para a energia livre de Gibbs para Si_{34} e Si_{46} , a fase cristalina, amorfa e líquida.

Na FIG. 5.5, os resultados para o RS-MC com o potencial EDIP indicam que as energias livres dos clatratos são maiores do que a do Si cristalino, mas menores do que a da fase amorfa. Entre os clatratos, o Si_{34} tem uma energia livre menor do que o Si_{46} . Contudo, a diferença entre eles se reduz com o aumento da temperatura. Esses resultados com o EDIP estão em concordância qualitativa com os resultados usando o modelo Tersoff e a diferença entre as energias livres dos clatratos é basicamente a diferença de entalpia entre as estruturas, como mostrada na TAB. 5.1. Todos os dados na FIG. 5.5 têm como referência o valor da energia livre da fase cristalina em 300 K.

Os resultados para a entropia vibracional com o potencial EDIP são apresentados na FIG. 5.6 para os clatratos de Si e sua forma cristalina. As entropias para o Si_{34} e Si_{46} são similares dentro dos erros do método RS-MC, sendo cerca de 0.2 $\text{kJ}/\text{átomo}$ maior do que a entropia da fase cristalina no intervalo de temperatura de 300 K a 2000 K. Usando o potencial Tersoff, os valores da entropia vibracional indicam que as diferenças de entropia entre os clatratos e o cd-Si são desprezíveis, em concordância com os resultados do Moriguchi et al.

Na FIG. 5.7, a entalpia das estruturas de Si com o potencial EDIP é apresentada em função da temperatura. A diferença entre as entalpias é praticamente constante com o aumento da temperatura (ver detalhe na FIG. 5.7) e o ponto de fusão mecânico usando o potencial EDIP foi estimada em cerca de Si_{34} (2130 K), Si_{46} (2070 K) e cd-Si (2170 K).

Os pontos de fusão termodinâmicos usando o potencial EDIP foram estimados em 1522 ± 25 K para o Si_{34} e em 1482 ± 25 K para o Si_{46} . No caso do Si cristalino, o ponto de fusão havia sido determinado em 1582 ± 25 . Sendo que este valor é subestimado quando comparado com o resultado experimental (1685 K). No entanto, nossa estimativa está em melhor concordância com o valor experimental do que os resultados obtidos via cálculos *ab initio* [91] ou simulações com Dinâmica Molecular utilizando o potencial Tersoff [87-167].

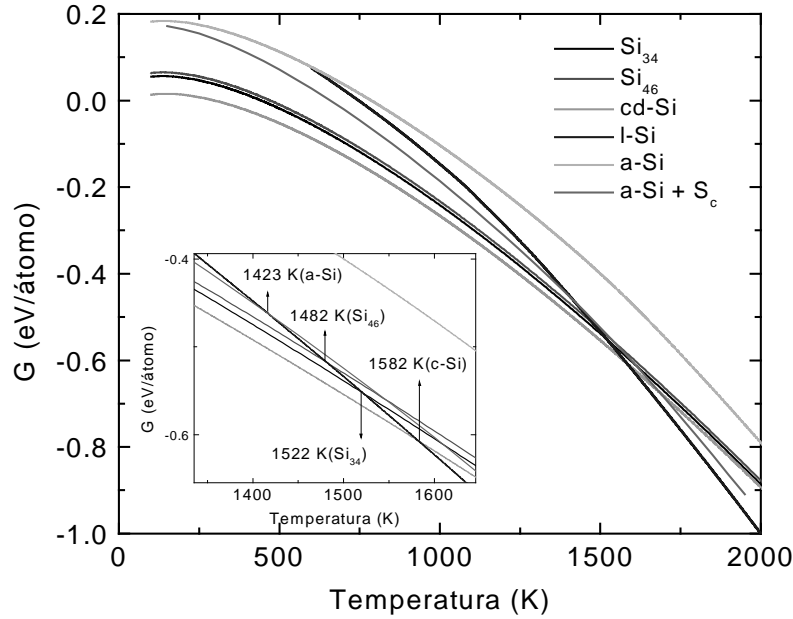


FIGURA 5.5 - Energia livre absoluta de Gibbs para o Si na fase cristalina (cd-Si), clatratos tipos I e II, e as fases líquida e amorfa do Si sem e com a entropia configuracional. No detalhe, mostramos os pontos de fusão para os clatratos, o cd-Si e o a-Si. EDIP.

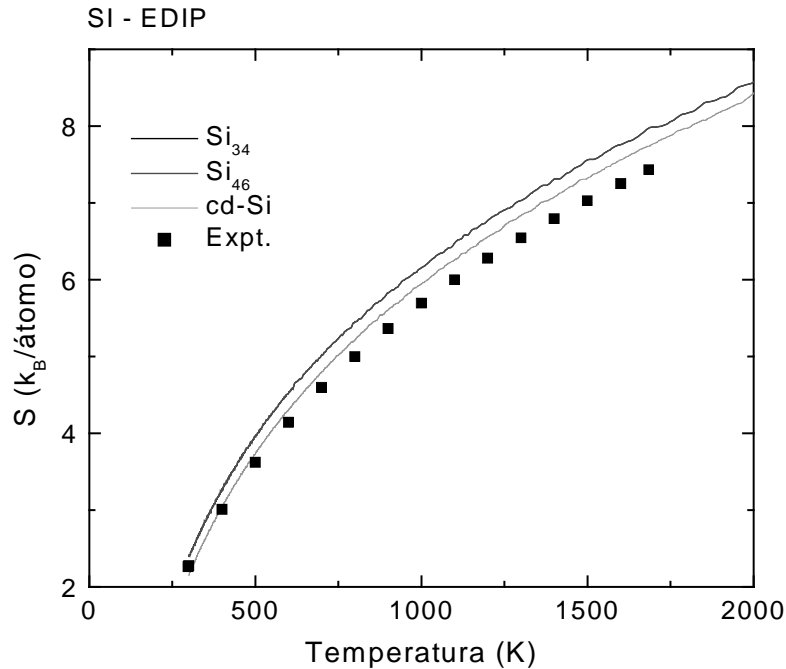


FIGURA 5.6 - Entropia vibracional absoluta para os clatratos Si_{34} (preto) Si_{46} (vermelho) e Si na fase cristalina (verde) com o potencial EDIP comparada com os resultados experimentais para a fase cristalina (quadrado).

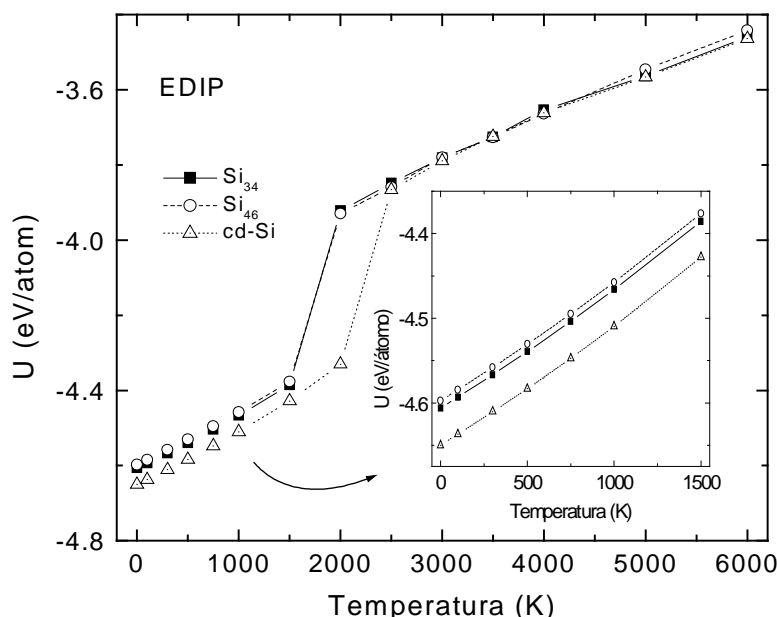


FIGURA 5.7 - Energia interna a pressão nula para os clatratos Si_{34} (quadrado) e Si_{46} (círculo) e o Si na fase cristalina (triângulo) com o potencial EDIP. Em detalhe, o comportamento da fase sólida.

Na TAB. 5.4, nós resumimos as propriedades termodinâmicas dos clatratos de Si obtidas via cálculos RS-MC com o EDIP comparado com os resultados obtidos para o Si na fase cristalina no ponto de fusão. No caso das entropias absolutas do sólido (S_s) e líquido (S_l), os valores da fase cristalina são maiores do que os dos clatratos, em virtude de a primeira ter um ponto de fusão mais alto. O Si_{34} tem um volume na fase sólida (V_s) maior do que o Si_{46} e $cd-Si$. Contudo, a alteração de volume na fusão indica que o Si_{46} tem uma maior variação no volume comparado com a fase líquida.

O resultado obtido para o ponto de fusão do Si_{34} está em boa concordância com os recentes resultados experimentais obtidos por P. McMillan et al. ($T_f \sim 1473$ K) [168]. É importante ressaltar que os experimentos foram realizados após a determinação computacional do ponto de fusão; o que demonstra a real possibilidade de descrevermos novos sistemas a partir de simulações computacionais.

A FIG. 5.5 fornece-nos importantes informações sobre a termodinâmica dos clatratos. Em particular, ela sugere, pelo menos, duas maneiras alternativas de sintetizar os clatratos de silício livres de convidados. A primeira por epitaxia da fase sólida usando

sementes de clatratos em silício amorfo [164], uma vez que a energia livre dos clatratos é menor que a da fase amorfa, mesmo no regime de altas temperaturas. Outra possibilidade, também sugerida por Moriguchi et al. [87], é a epitaxia da fase líquida para os clatratos, pois os pontos de fusão dos clatratos foram estimados serem menores que o do silício cristalino.

Tabela 5.4 – Propriedades termodinâmicas dos clatratos de Si tipos I e II no ponto de fusão. Temperatura de fusão (T_f), valores absolutas da entropia nas fases sólida (S_s) e líquida (S_l), volumes da fase sólida (V_s) e a mudança de volume na fusão ($\Delta V/V_s$).

	Si ₃₄	Si ₄₆	cd-Si
T_f (K)	1522	1482	1582
S_s (k _B /átomo)	7.57	7.50	7.65
S_l (k _B /átomo)	10.54	10.30	10.71
V_s (Å ³ /átomo)	23.07	22.70	20.15
$\Delta V/V_s$	-8.0%	-8.9%	+2.6%

5.5 Propriedades Estruturais

5.5.1 Si₃₄

Para compreendermos as mudanças estruturais nos clatratos de silício durante o processo de fusão, nós estudamos a evolução das propriedades estruturais em função da temperatura usando os potenciais EDIP e Tersoff. A FIG. 5.8 mostra a função correlação de pares ($g(r)$) e a distribuição angular ($g_3(\theta)$) para o Si₃₄ usando o potencial EDIP.

Os resultados utilizando o potencial Tersoff não serão apresentados, já que existe uma concordância entre os resultados obtidos com o Tersoff e o EDIP. A maior diferença é o fato de o Si₃₄ com o potencial EDIP tornar-se líquido em uma temperatura menor quando usado o potencial Tersoff.

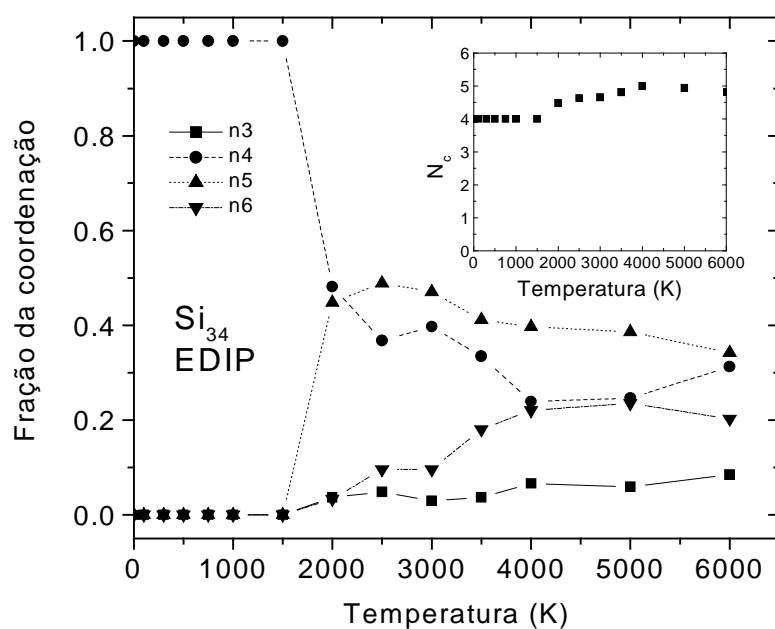
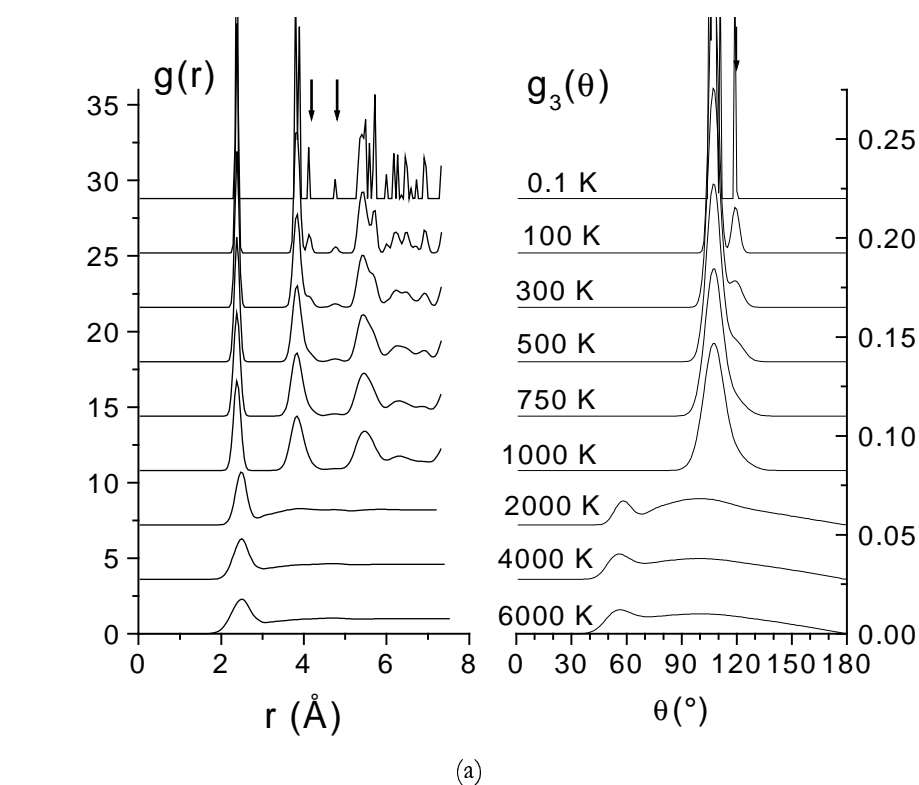


FIGURA 5.8 – Propriedades estruturais do clatrato tipo II (Si_{34}) em função da temperatura com o potencial EDIP. Distribuição radial de pares $g(r)$ e angular $g_3(\theta)$ (a) e fração de átomos pela coordenação (b). No detalhe de (b), temos a coordenação média com a temperatura.

Analisando a fase sólida na FIG. 5.8, nós observamos que os picos nas funções $g(r)$ e $g_3(\theta)$ tornam-se mais alargados, e os picos em 4.1 Å e 4.7 Å desaparecem após a temperatura de 750 K para ambos os potenciais. Além disso, o pico da função $g_3(\theta)$ em 119° também desaparece nesse regime de temperatura.

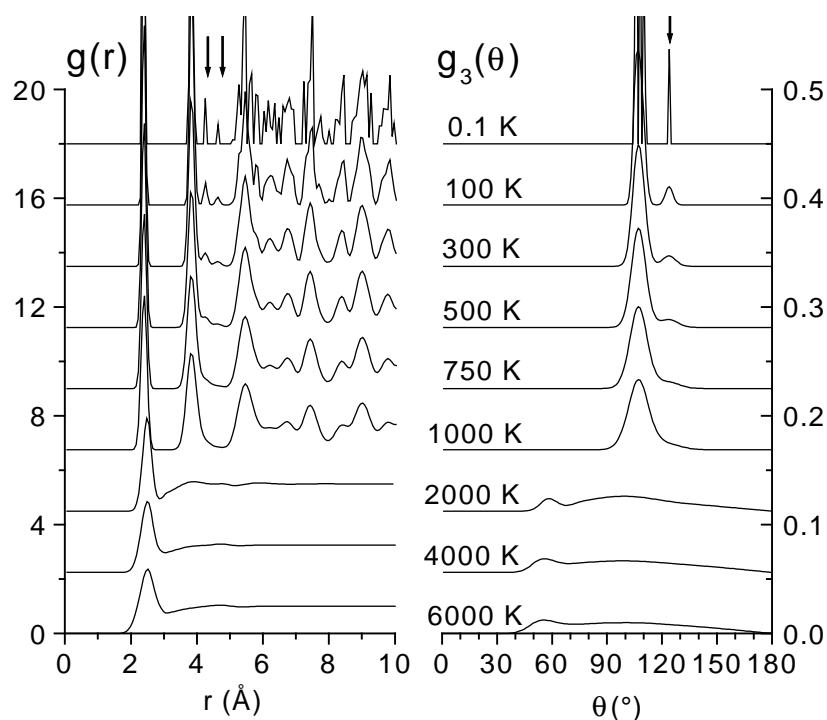
Podemos inferir uma correlação entre esses fatos. Primeiro, os átomos responsáveis pelos picos em 4.1 Å e 4.7 Å são os átomos que ocupam as posições 96g na estrutura do Si_{34} . Estudando a entalpia por tipo de sítio, nós notamos que os átomos que ocupam esses sítios têm uma contribuição importante nos efeitos anarmônicos (desvio do Teorema de Equipartição) da entalpia total do Si_{34} . Isso significa que os átomos nas posições 96g são mais susceptíveis a vibrarem com maior amplitude com o aumento temperatura e serem mais instáveis energeticamente. Esses efeitos resultam na perda de correlação nas funções $g(r)$ e $g_3(\theta)$.

As mudanças topológicas do Si_{34} foram monitoradas através da distribuição da fração de coordenação atômica em função da temperatura e são apresentadas na FIG. 5.8. Os resultados usando o EDIP e o Tersoff são similares, embora a fusão mecânica ocorra em temperaturas diferentes, como já havíamos discutido.

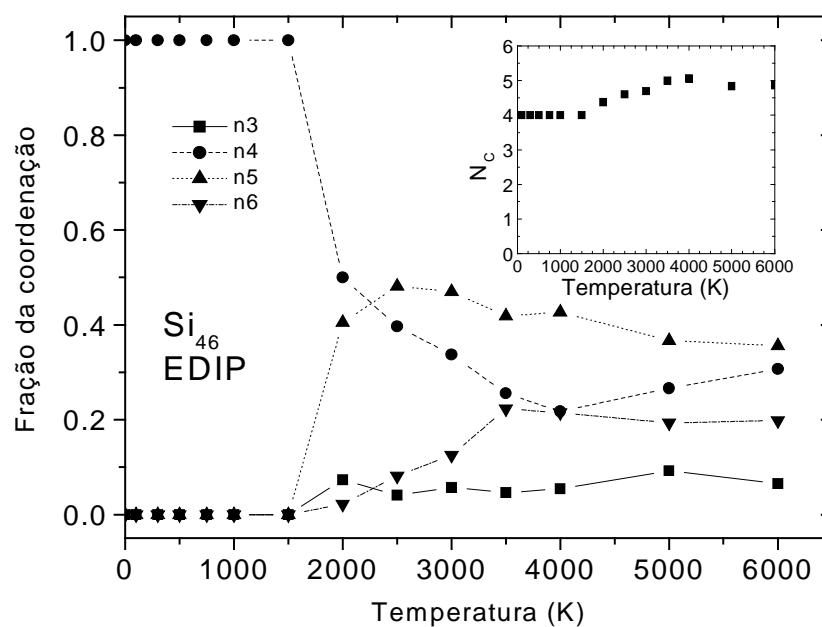
A estrutura do Si_{34} permanece até 1500 K usando o EDIP e até 2500 K com o Tersoff. Para temperaturas maiores que os pontos de fusão mecânica, um pequeno número de átomos tricoordenados aparecem e o sistema começa a fundir, levando ao aumento do número de átomos pentacoordenados e à diminuição dos átomos tetracoordenados. Na fase líquida, átomos com coordenação seis e três aparecem em ambos os potenciais. Isso significa que a coordenação média aumenta com a temperatura, o que é esperado, uma vez que o silício na fase líquida tem coordenação (6) maior do que na fase sólida (4) [52].

5.5.2 Si_{46}

Para o caso do clatrato Si_{46} , as propriedades estruturais obtidas utilizando o potencial EDIP são apresentadas na FIG. 5.9. Novamente, uma boa concordância foi obtida entre os dois potenciais em relação às posições dos picos das funções $g(r)$ e $g_3(\theta)$. Apenas lembrando que o ponto de fusão mecânica no modelo do EDIP é diferente do potencial de Tersoff. É muito interessante que, para ambos os modelos, os picos em torno de 4.2 Å e 4.57 Å desaparecem após a temperatura de 750 K, o mesmo ocorrendo para o pico em torno do ângulo de 124° em $g_3(\theta)$.



(a)



(b)

FIGURA 5.9 – Propriedades estruturais do clatrato tipo I (Si_{46}) em função da temperatura com o potencial EDIP. Distribuição radial de pares $g(r)$ e angular $g_3(\theta)$ (a) e fração de átomos pela coordenação (b). No detalhe de (b), temos a coordenação média com a temperatura.

A explicação é similar ao que ocorre ao clatrato Si_{34} , e deve-se à não-equivalência entre os sítios na estrutura do Si_{46} . No entanto, neste caso, os átomos nas posições 6c e 24k são os responsáveis pelo pico em torno de 4.25 Å e os átomos nas posições 24k pelo de 4.57 Å em $g(r)$. O pico em torno de 124° na função $g_3(\theta)$ vem do ângulo formado pelos átomos nas posições 6c-24k-24k.

Novamente os efeitos de anarmonicidade são os responsáveis pelo desaparecimento desses picos, uma vez que a análise da entalpia por sítio mostra que os átomos nos sítios 6c têm um forte desvio do teorema de equipartição e os átomos que ocupam os sítios 24k são os mais energeticamente instáveis.

Analizando a fração da coordenação em função da temperatura para o Si_{46} (ver FIG. 5.9), nós encontramos que para ambos os potenciais o comportamento é similar ao observado para o Si_{34} . A estrutura do Si_{46} permanece estável até 1500 K (2500K) usando o EDIP (Tersoff) e a fusão mecânica do ponto de vista topológico é similar à descrita para o Si_{34} .

5.6 Termodinâmica e estrutura dos clatratos de Germânio e Carbono

Para termos uma idéia geral das propriedades termodinâmicas e estruturais dos clatratos, nós aplicamos a metodologia do RS-MC usada no caso do Si para os clatratos tipos I e II de Ge e C análogos aos do Si. Neste estudo, nossa atenção foi concentrada apenas para as propriedades da fase sólida.

Nas FIG. 5.10 e 5.11, a energia livre e a entropia vibracional do cd-Ge, Ge_{34} e Ge_{46} são mostradas, onde todos os dados tiveram como referência o valor da energia livre da fase cristalina em 300K. Existe uma boa concordância entre os dados experimentais [121,122] e os obtidos pelo RS-MC para o Ge cristalino.

Podemos notar que a energia livre do Ge_{34} é menor do que a do Ge_{46} no intervalo de temperatura de 100K a 2000K. Contudo, a diferença de energia entre os clatratos diminui com a temperatura. Em comparação com o cd-Ge, as energias livres dos clatratos são maiores em cerca de 0.06 eV/átomo e essa diferença é basicamente a diferença de entalpia entre as estruturas (ver FIG. 5.12), uma vez que as entropias vibracionais do cd-Ge e dos clatratos tipos I e II são similares.

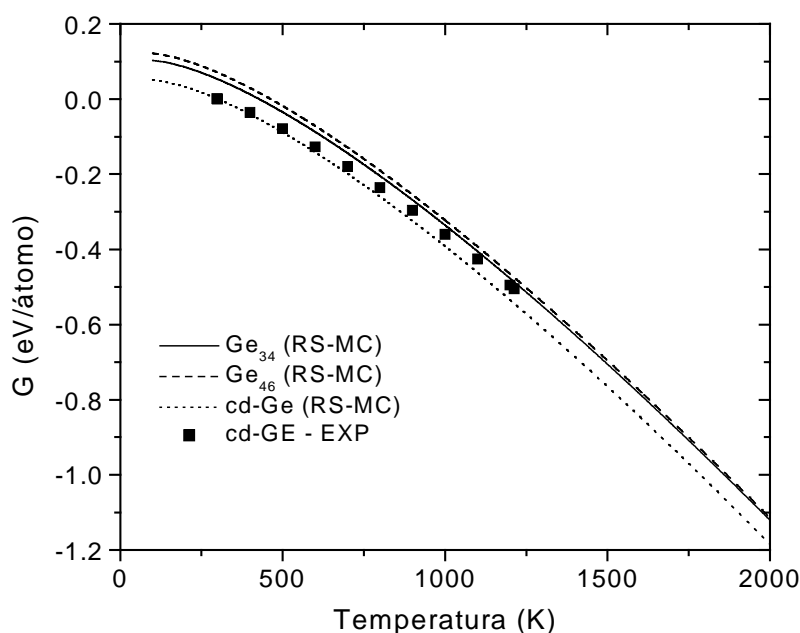


FIGURA 5.10 - Energia livre absoluta de Gibbs para os clatratos tipos I e II de Ge com o potencial Tersoff. As linhas representam respectivamente o cálculo via RS-MC (cheia- Ge_{34} , tracejada – Ge_{46} – pontilhado – cd-Ge). Os símbolos representam os dados experimentais para o cristal de Ge.

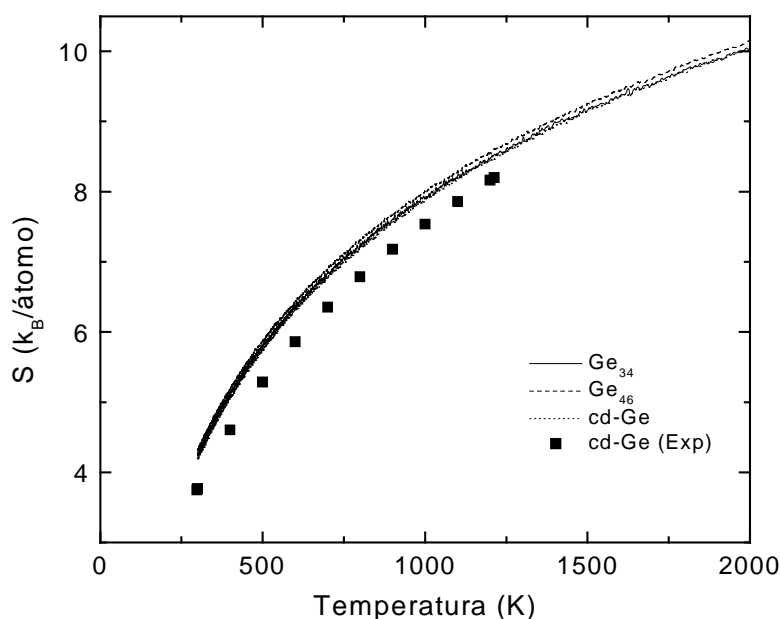


FIGURA 5.11 – Entropia vibracional dos clatratos tipos I e II de Ge com o potencial Tersoff. As linhas representam respectivamente o cálculo via RS-MC (cheia- Ge_{34} , tracejada – Ge_{46} – pontilhado – cd-Ge). Os símbolos representam os dados experimentais para o cristal de Ge.

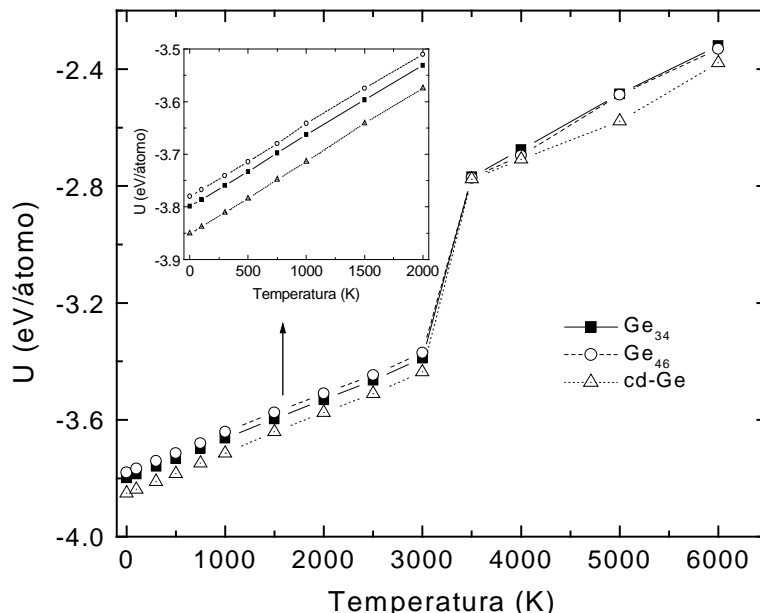


FIGURA 5.12 – Entalpia dos clatratos tipos I e II de Ge com o potencial Tersoff. As linhas representam respectivamente o cálculo via RS-MC No detalhe, comportamento no regime abaixo da fusão mecânica.

Para os sistemas de carbono, os resultados da energia livre são apresentados na FIG. 5.13. A concordância com os resultados experimentais não é boa [121,122]. No caso do carbono, o estudo das propriedades termodinâmicas exige uma atenção maior, como foi relatado por Herrero e Ramírez [169].

A questão é que a metodologia RS-MC é um método inteiramente clássico e bastante apropriado para descrever sistemas cujos efeitos quânticos não são tão importantes no regime de baixas temperaturas. Contudo, os sistemas de carbono possuem uma temperatura de Debye muito alta (1860 K), o que significa que os efeitos quânticos devem ser incluídos para obter uma melhor concordância com os resultados experimentais. Além disso, os resultados experimentais são disponíveis apenas até 1500K, ou seja, ainda abaixo da temperatura de Debye para o diamante.

Nossos resultados para as propriedades termodinâmicas do carbono são mostrados nas FIG. 5.13, 5.14 e 5.15, onde todos os dados têm como referência a energia livre do carbono na fase diamante a 500K. Esses resultados sugerem que os clatratos do carbono possuem qualitativamente as mesmas características que o Si e Ge. A energia livre do C_{34} é menor do que a do C_{46} e a diferença de energia livre em relação à estrutura do diamante deve-se à diferença de entalpia entre as estruturas.

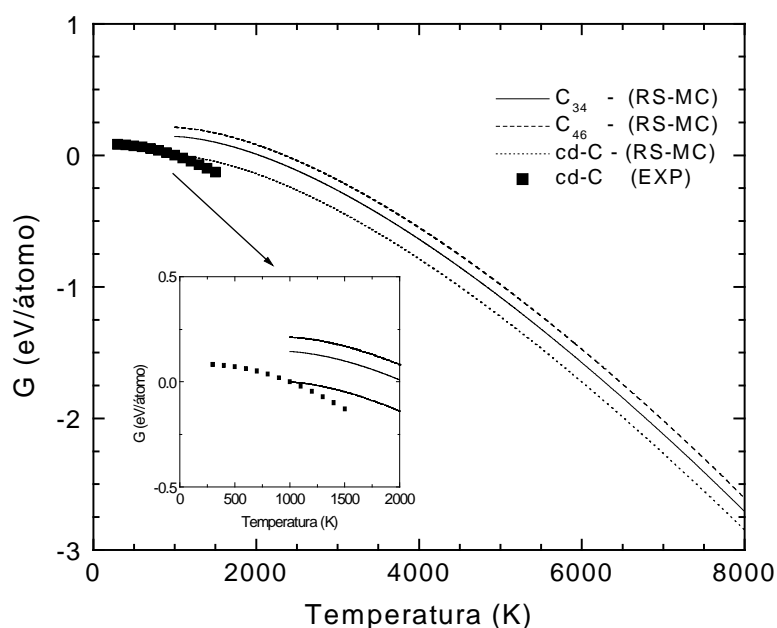


FIGURA 5.13 - Energia livre absoluta de Gibbs para os clatratos tipos I e II de C com o potencial Tersoff. As linhas representam respectivamente o cálculo via RS-MC (cheia- C_{34} , tracejada – C_{46} – pontilhado – cd-C). Os símbolos representam os dados experimentais para o cristal de C.

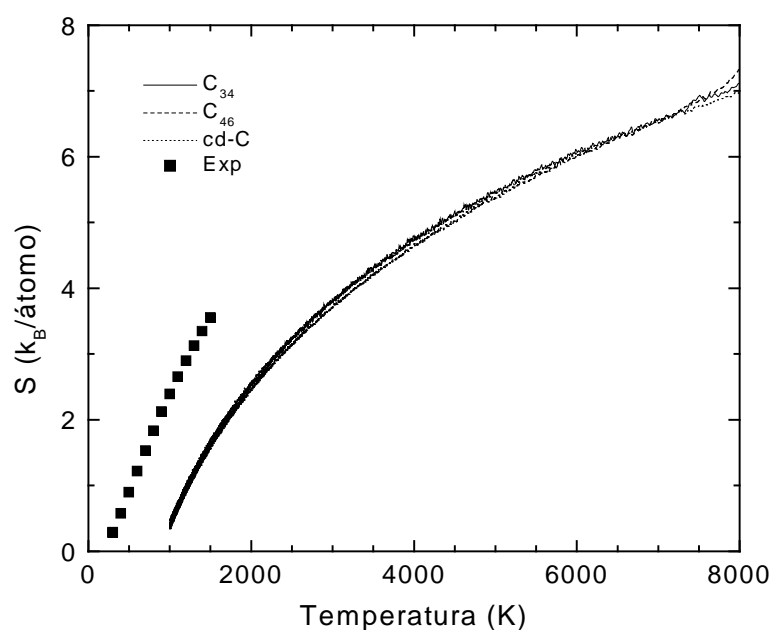


FIGURA 5.14 – Entropia vibracional dos clatratos tipos I e II de C com o potencial Tersoff. As linhas representam respectivamente o cálculo via RS-MC (cheia- C_{34} , tracejada – C_{46} – pontilhado – cd-C). Os símbolos representam os dados experimentais para o cristal de C.

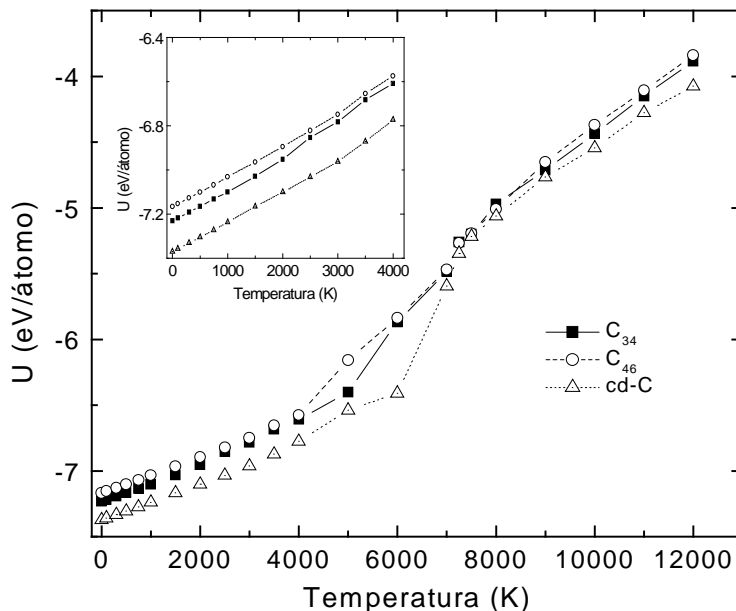
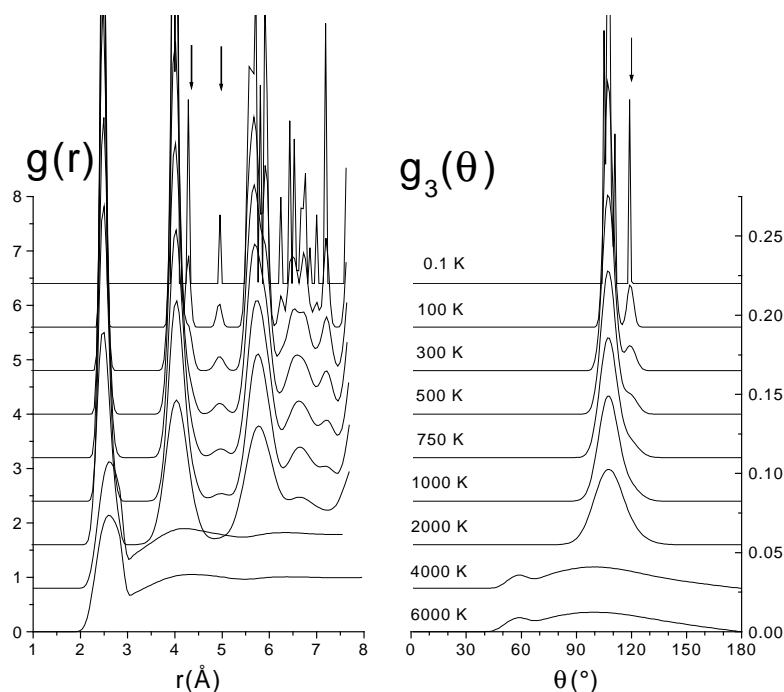


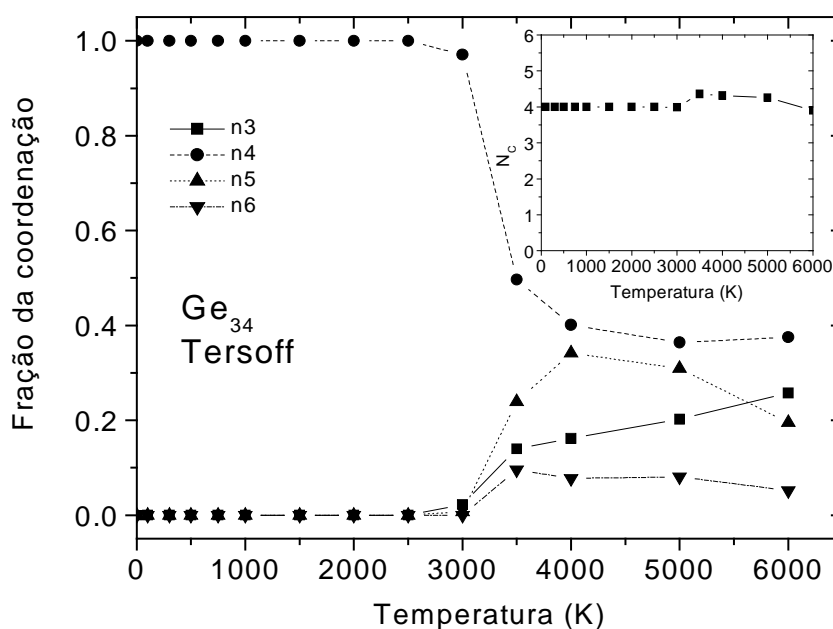
FIGURA 5.15 - Entalpia dos clatratos tipos I e II de C com o potencial Tersoff. As linhas representam respectivamente o cálculo via RS-MC No detalhe, comportamento no regime abaixo da fusão mecânica.

Analisando a função distribuição radial e angular (ver FIG. 5.16 – 5.19), nós observamos que alguns picos desaparecem nessas funções para temperaturas maiores que 750K. Para o Ge_{34} (C_{34}), esses picos na função $g(r)$ localizam-se em 4.25 (2.67) Å e 4.91 (3.08) Å e em torno de 119° (119°) na função distribuição angular. A explicação para estes efeitos é a mesma discutida anteriormente para o caso do Si, onde os átomos nas posições 96g são os responsáveis por esses picos.

Efeitos similares também ocorrem nas distribuições $g(r)$ e $g_3(\theta)$ para o Ge_{46} (C_{46}), conforme vemos nas FIG. 5.16 - 5.19. Onde os picos localizados em 4.20 (2.79) Å e 4.80 (3.06) Å na distribuição de pares e em torno de 124° (124°) na angular também desaparecem por causa do forte efeito anarmônico dos átomos localizados nas posições 6c e da instabilidade energética dos átomos nas posições 24k.



(a)



(b)

FIGURA 5.16 – Propriedades estruturais do clatrato tipo II (Ge_{34}) em função da temperatura com o potencial Tersoff. Distribuição radial de pares $g(r)$ e angular $g_3(\theta)$ (a) e fração de átomos pela coordenação (b). No detalhe de (b), temos a coordenação média com a temperatura.

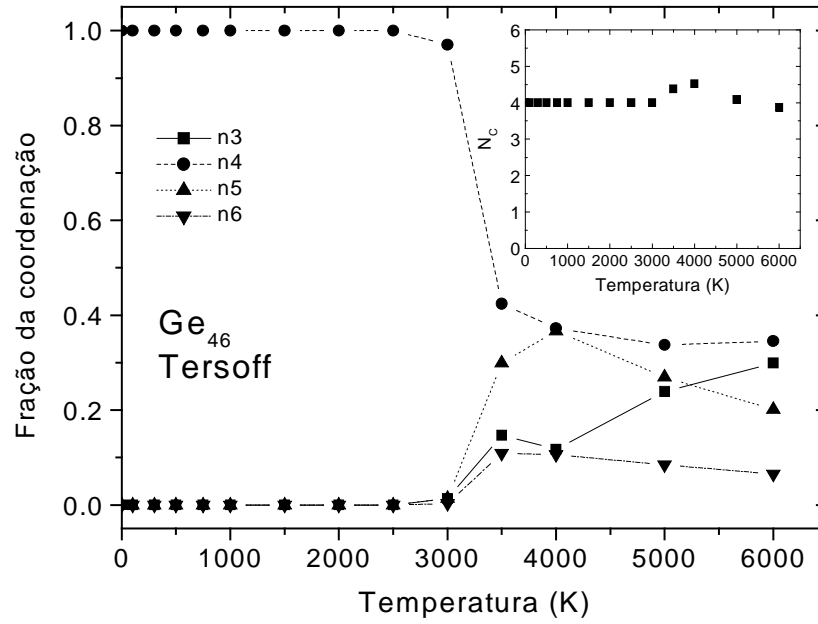
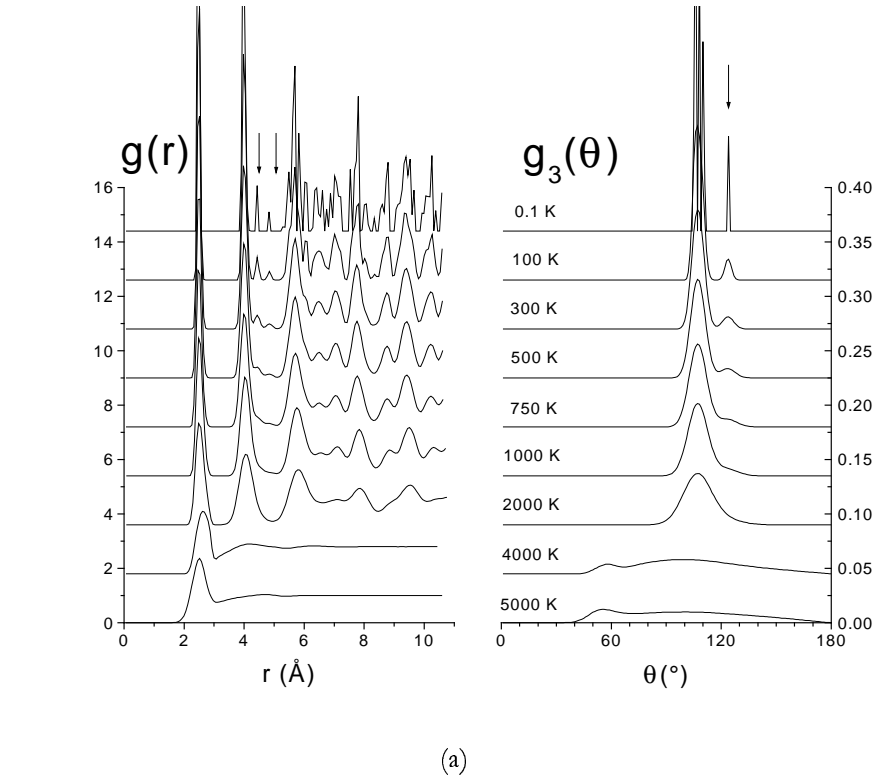


FIGURA 5.17– Propriedades estruturais do clatrato tipo I (Ge_{46}) em função da temperatura com o potencial Tersoff. Distribuição radial de pares $g(r)$ e angular $g_3(\theta)$ (a) e fração de átomos pela coordenação (b). No detalhe de (b), temos a coordenação média com a temperatura.

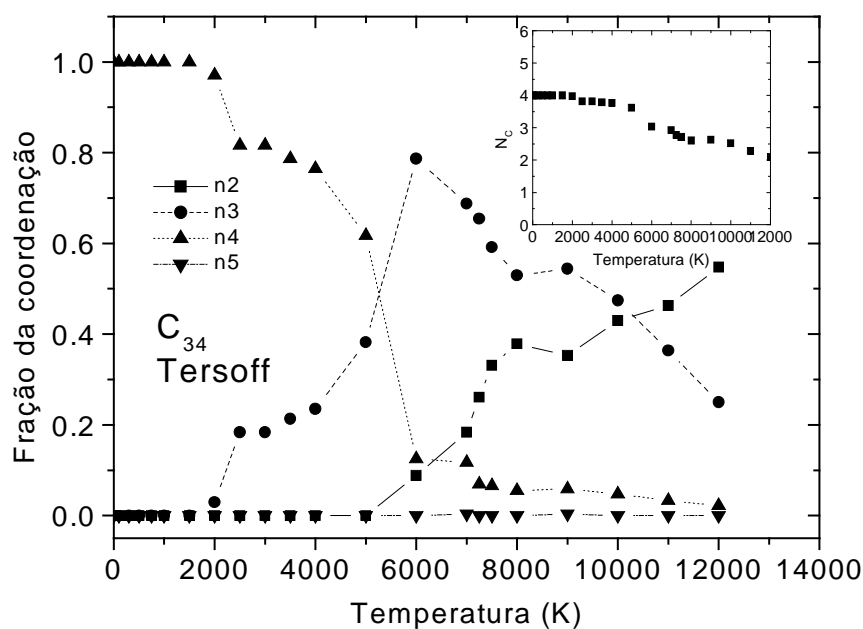
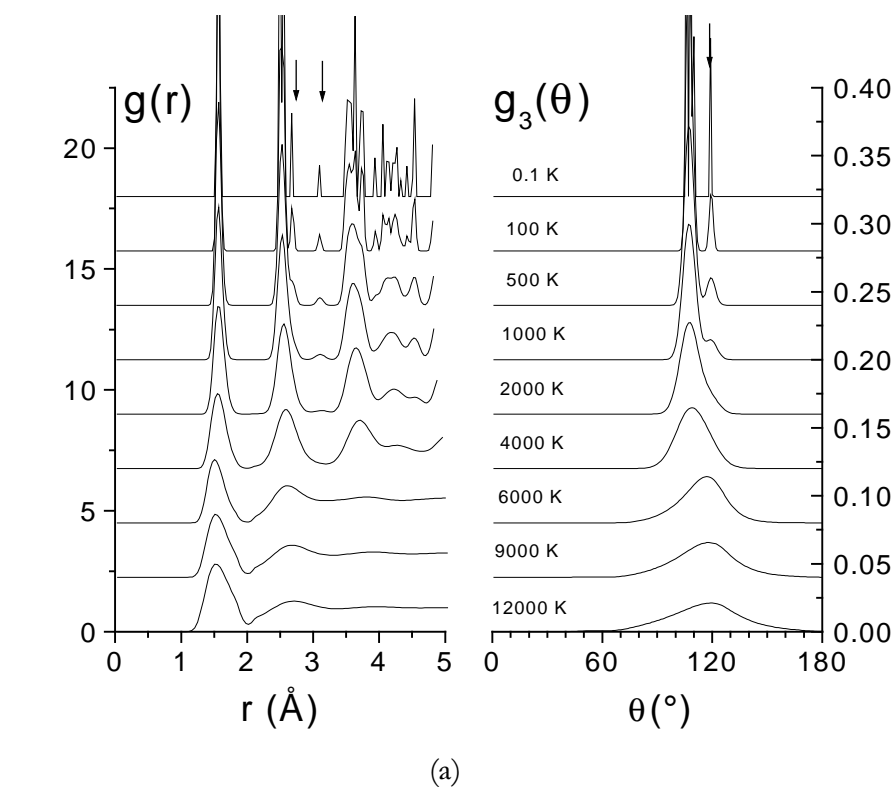
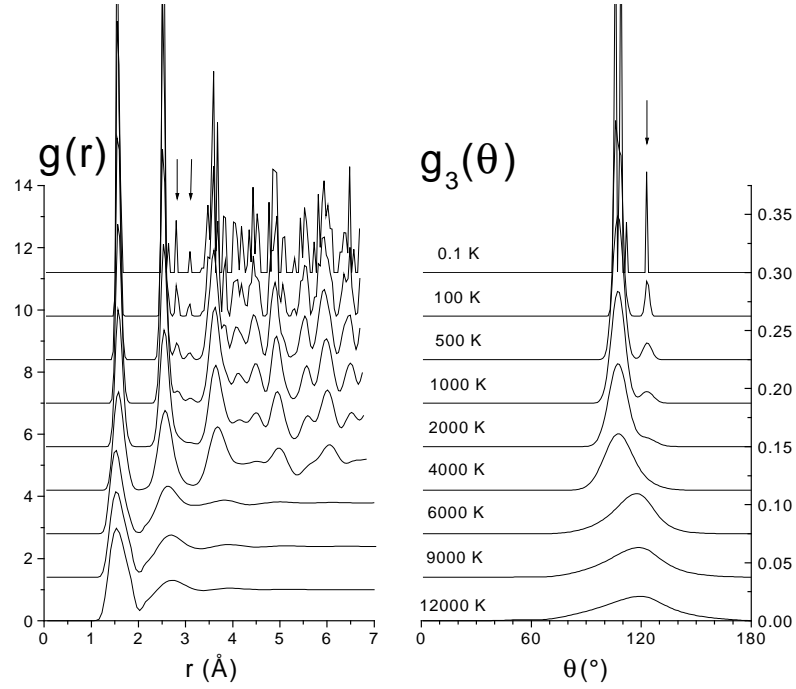
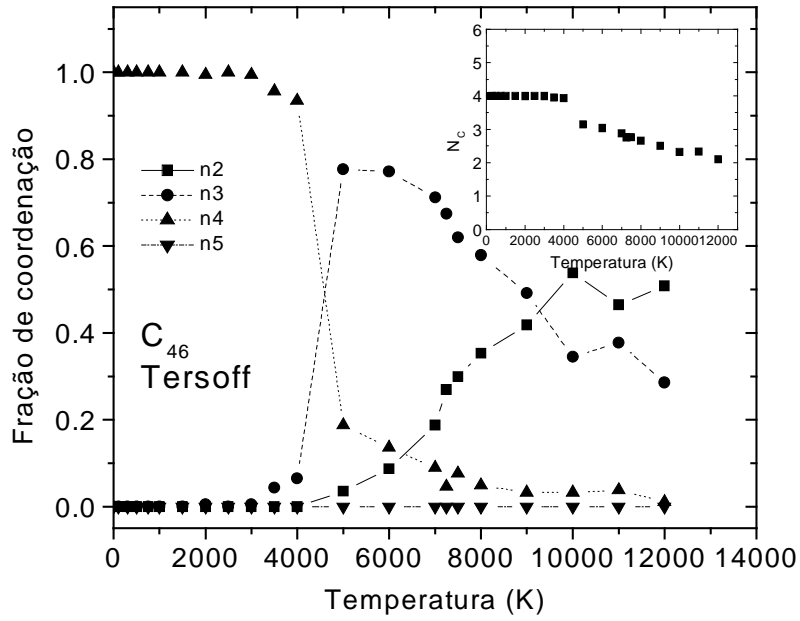


FIGURA 5.18 – Propriedades estruturais do clatrato tipo II (C_{34}) em função da temperatura com o potencial Tersoff. Distribuição radial de pares $g(r)$ e angular $g_3(\theta)$ (a) e fração de átomos pela coordenação (b). No detalhe de (b), temos a coordenação média com a temperatura.



(a)



(b)

FIGURA 5.19 – Propriedades estruturais dos clatratos tipo II (C_{46}) em função da temperatura com o potencial Tersoff. Distribuição radial de pares $g(r)$ e angular $g_3(\theta)$ (a) e fração de átomos pela coordenação (b). No detalhe de (b), temos a coordenação média com a temperatura.

Estudando a fração da coordenação em função da temperatura para os clatratos de Ge e C, nós observamos nas FIG. 5.16 e 5.17 que a dos clatratos de Ge têm a mesma evolução em função da temperatura que os clatratos análogos de Si. Inicialmente, alguns átomos tornam-se tricoordenados. Em seguida, o número de átomos pentacoordenados (tetra) e a coordenação atômica média aumentam (diminuem) com o aumento da temperatura.

Entretanto, os sistemas de carbono exibem uma evolução completamente diferente (ver FIG. 5.18 e 5.19). Para o C₃₄ usando o potencial Tersoff, a estrutura do clatrato permanece até 1500K, quando o número de átomos tricoordenados começa a aumentar. Por outro lado, o número de átomos tetracoordenados diminui com a temperatura. Após a fusão mecânica, átomos bicoordenados aparecem e a coordenação média diminui com o aumento da temperatura. Esse resultado está em concordância com cálculos *ab initio* do carbono na fase líquida e ocorre pela possibilidade de esse sistema realizar ligações do tipo sp² [170].

No caso do C₄₆, o comportamento é similar ao C₃₄ e a estrutura permanece até 3000K. Isso está em discordância com simulações de Dinâmica Molecular usando o potencial de Lennard-Jones reportadas por Sekkal et al.[171], onde eles observaram que a estrutura C₄₆ permanece até cerca de 300K. Possivelmente, o potencial de Lennard-Jones para o carbono não é apropriado para descrever esses tipos de sistemas complexos como os clatratos, uma vez que as interações entre três corpos são importantes.

5.7 Discussão

Neste capítulo introduzimos o conceito de supra-ordem e estudamos o caso dos clatratos de Si, Ge e C. No enfoque de simulações usando Monte Carlo exploramos as propriedades termodinâmicas e estruturais desses sistemas. É interessante, pois, agora analisar esses resultados em perspectiva.

Para todos os sistemas estudados, o clatrato tipo II é o menos denso e energeticamente o mais favorável que o tipo I. Os resultados das simulações, estudando a energia por sítio e como veremos no capítulo seguinte as energias de formação das vacâncias, indicam que a diferença entre os sítios de simetrias distintas tem uma

contribuição importante na descrição energética e estrutural desses sistemas. Para os dois potenciais utilizados e para todos os sistemas estudados, os mesmos resultados qualitativos foram observados: sítios $24k$ ($96g$) dos clatrato tipo II (I) são mais instáveis energeticamente por terem uma distorção angular maior que os demais sítios.

Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre e a entropia vibracional dos clatratos foram estimadas utilizando o *Reversible Scaling* no enfoque Monte Carlo. A partir da comparação dos nossos resultados com os realizados mediante cálculos harmônicos por Moriguchi et al., mostrou-se que os efeitos de anarmonicidade são importantes e devem ser incluídos para obter uma estimativa mais precisa da energia livre. Nossos resultados usando o Tersoff e EDIP estão em concordância qualitativa. Sendo o Si_{34} com menor energia livre que o Si_{46} em todo intervalo de temperatura estudado. Entretanto, a entropia vibracional desses sistemas mostrou-se similar a do Silício na estrutura do diamante. Qualitativamente observamos os mesmos resultados para o Ge e C.

Dada a boa descrição do EDIP das propriedades termodinâmicas do Si líquido, foi possível extrair os pontos de fusão dos clatratos e que se revelou em boa concordância com os resultados experimentais. No modelo do EDIP obtivemos para o Si_{46} 1482K e 1522K para o Si_{34} . Esses resultados sugerem rotas alternativas para síntese desses sistemas a partir da epitaxia da fase sólida (amorfo-clatrato) e ou fase líquida (líquido-clatrato).

Finalmente, as propriedades estruturais e a evolução topológica dos clatratos foram analisadas em função da temperatura. O estudo dessas propriedades revela que a diferença entre os sítios nas estruturas dos clatratos e os efeitos anarmônicos exercem um importante papel nas distribuições radiais e angulares. As simulações também sugerem que os clatratos tipos I e II do Si, Ge e C são estáveis com a temperatura. Sendo que, antes de ocorrer a fusão mecânica, uma pequena fração de átomos tricoordenados surgem, iniciando o processo de fusão. Após esse efeito, o número de coordenação atômico aumenta (diminui) em função da temperatura para o Si e Ge (C).

O estudo dos clatratos mostrou-nos que materiais mais complexos podem ser bem descritos a partir de simulações computacionais, mesmo utilizando potenciais empíricos que não levavam em conta esses sistemas em sua parametrização. Além de que, informações ainda inacessíveis do ponto de vista experimental puderam ser investigadas diretamente das simulações, ajudando na determinação e compreensão das propriedades desses sistemas, inclusive sugerindo novas maneiras de síntese.



Capítulo 6

Elementos de desordem na ordem :

Defeitos pontuais

Vacâncias

“Imperfections are interesting per se, in crystals, in oriental rugs, in postage stamps, and even in people. It has been said that a perfectly righteous person is to be respected and admired ... but it is the sinner who makes the more intriguing study ... and more interesting company”

*David V. Ragone
in Thermodynamics of Materials
Vol II - Cap 3. Defects in Solids*

A partir deste momento, caminharemos na direção dos elementos de desordem na ordem, estudando as vacâncias no cristal, clatratos e amorfos.

6. Elementos de desordem na ordem: defeitos pontuais - vacâncias

6.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, exploramos dois aspectos importantes no estudo da ordem & desordem estrutural nos materiais: ordem na desordem e a supra-ordem. O propósito deste capítulo é caminhar por uma direção oposta: da desordem na ordem. Para isso, investigaremos a presença de defeitos estruturais na rede cristalina.

Neste trabalho, estaremos restritos ao estudo de imperfeições estáticas da estrutura cristalina [9,172]. Não trataremos, por exemplo, das excitações elementares, que também podem ser entendidas a partir de imperfeições da rede; éxcitons, fônons, polarons, magnons, etc.

Por uma questão de coerência, começaremos nossos estudos de elementos de desordem a partir do caso mais simples, os defeitos pontuais. Em particular, no que tange à dimensionalidade, os defeitos pontuais podem ser considerados como defeitos de dimensão nula uma vez que são associados a um único ponto da rede [9,172]. Nos próximos capítulos discutiremos, pois, as dimensões superiores: linear (1D) e planar (2D).

A presença desses defeitos nos materiais pode ser termodinamicamente favorável desde que, a energia livre ($F = U - TS$) do sistema possa ser reduzida [172-173]. A inclusão do defeito traz um aumento da entalpia, e pode levar a um diferente aumento da entropia, reduzindo-se então a energia livre. Dentre os defeitos pontuais mais comuns temos [9,172] (ver FIG. 6.1):

- a) Vacâncias, que ocorrem pela ausência de um átomo em seu sítio usual da rede.
- b) Interstícios, devido à presença de um átomo em um sítio não comumente ocupado.
- c) Impurezas substitucionais, a presença de uma espécie atômica diferente em um sítio da rede, substituindo um átomo da espécie atômica original.
- d) Impurezas intersticiais, a presença de uma espécie atômica diferente em um sítio interstício.

Os defeitos pontuais podem alterar drasticamente as propriedades dos materiais [9,172-173]. Em particular, as vacâncias e interstícios são importantes mecanismos para a migração atômica dentro dos sólidos [9,172-173]. As impurezas servem, por exemplo, no caso do Si, para modular suas propriedades eletrônicas [174]. Com o fim de estudar os defeitos pontuais, realizaremos uma investigação sistemática das vacâncias em três diferentes sistemas: Si, Ge e C nas estruturas do diamante e clatratos e no Si amorfo. O capítulo trará de original o estudo de vacâncias em sistemas amorfos e clatratos. Demonstrando uma interação entre os elementos de desordem com a supra-ordem (clatratos) e a própria desordem (amorfos).

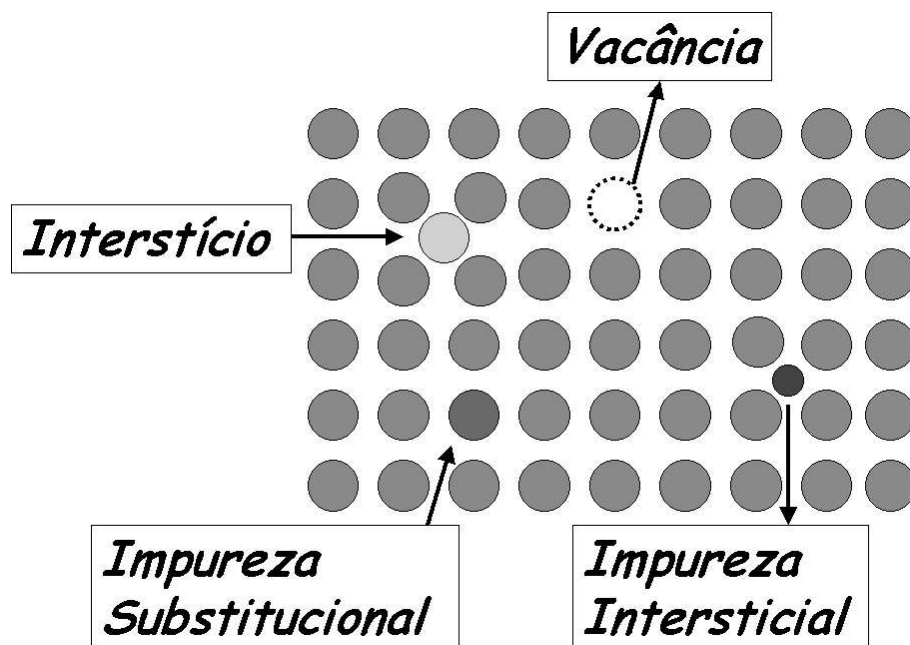


FIGURA 6.1 – Defeitos pontuais.

6.2 Vacâncias na estrutura do diamante

Apesar do estudo de defeitos pontuais na estrutura do diamante ser relativamente bem compreendido na literatura [175-182], essa investigação nos servirá como paradigma em relação aos demais sistemas e para introduzirmos alguns conceitos particulares às vacâncias. Agora iremos discutir dois desses conceitos: a energia de formação e o volume interno.

Nesse estudo, a energia de formação é a energia necessária para se criar a vacância e será definida (tanto nas estruturas ordenadas quanto na desordenada) por [84]:

$$E_f = E_{total}^{Vac} - E_{total}^{Puro} + 1at \quad (6.1)$$

onde, a energia de formação (E_f) é dada pela diferença das energias totais do sistema com (E_{total}^{Vac}) e sem a monovacância (E_{total}^{Puro}) e mais a energia por sítio (média) de um átomo na estrutura ordenada (desordenada). Esse último termo ($1at$) representando o átomo levado à superfície devido à criação da vacância.

Outro conceito interessante a ser discutido no estudo das vacâncias é a variação de volume da vacância com a relaxação atômica. Existem algumas propostas na literatura para definir o que seria o volume interno de uma vacância [183-185]. Aqui, usaremos um conceito mais simples, tal como proposto por Kim et al. [183]. A idéia consiste em fazer uma média entre os volumes de esferas cujo raio é a distância entre a posição do sítio da vacância e seus átomos vizinhos. O volume interno pode ser expresso por:

$$V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{4\pi a_i^3}{3} \quad (6.2)$$

onde n é o número de primeiros vizinhos do sítio da vacância, a_i é a distância entre o sítio da vacância e o i -ésimo vizinho.

A variação do volume interno é dada por $\Delta V = V_{final} - V_{inicial}$. A análise de ΔV nos fornece alguns aspectos interessantes. Por exemplo, caso a variação seja negativa, significa que o volume interno diminuiu com a relaxação atômica, ou seja, os átomos se moveram na direção do sítio da vacância. Caso contrário, ΔV positivo, significa que o volume interno aumentou, indicando um movimento dos átomos vizinhos para fora do sítio da vacância [183].

Vamos agora analisar as propriedades de uma monovacância em semicondutores na estrutura do diamante. Aqui utilizaremos o SIESTA com o método *Conjugate Gradient* [111] para relaxar a estrutura com a vacância. No caso do Si, empregamos o LDA e a base DZP. Enquanto para o C, utilizamos o GGA na formulação PBE [31] e a base DZ. Para ambos sistemas, utilizaram-se células com 216 átomos suficientemente grandes para evitar interações entre a vacância e suas imagens devido às Condições Periódicas de Contorno. Esses cálculos foram restritos a temperaturas em torno de $T = 0K$. Apresentamos na

Tabela 6.1, as energias de formação e os volumes internos da vacância no Si e C na estrutura do diamante.

Observamos que as energias de formação das vacâncias são relativamente altas. Em particular, para o carbono, com valores quase o dobro do encontrado para o Si. Em relação ao volume interno, notam-se alguns dados interessantes. Vamos discutir inicialmente o caso do Si. Para isso, observamos que o volume interno, tanto utilizando o potencial Tersoff quanto o cálculo *ab initio*, é negativo. Ou seja, os átomos movimentam-se na direção do sítio da vacância.

Tabela 6.1 - Propriedades das vacâncias em semicondutores na estrutura do diamante obtidas através de cálculos *ab initio*. São apresentados a energia de formação, o volume interno inicial e final e a variação entre os volumes internos.

Propriedade	Si	C
E_f (eV)	3.44	7.28
V_{inicial} (\AA^3)	55.83	16.33
V_{final} (\AA^3)	33.04	20.07
ΔV (\AA^3)	-22.79	+3.74

Inicialmente imaginava-se que os átomos vizinhos à vacância no Si tenderiam a movimentar-se para fora do sítio da vacância, na tentativa de realizarem ligações do tipo sp^2 [176-177]. Entretanto, para a vacância no cristal, dois efeitos são relevantes à relaxação atômica: um no sentido de manter a simetria do sistema e a outra no sentido de abaixá-la através de distorções Jahn-Teller [175,183]. A estrutura eletrônica dos átomos vizinhos à vacância pode ser entendida através da análise do ângulo de ligação entre os átomos próximos ao defeito. No caso da estrutura do diamante temos os ângulos em 109° , daí uma hibridização do tipo sp^3 ; já com 120° tem-se hibridização do tipo sp^2 ; e para 90° do tipo p^3 [183].

Pelo fato de o carbono ter possibilidade de realizar hibridizações do tipo sp^2 , observamos uma relaxação dos átomos para fora do sítio da vacância, variação positiva de

ΔV . As distâncias atômicas alteram-se simetricamente em relação à vacância de (1.57 Å) para (1.68 Å). Esse comportamento já havia sido reportado por Breuer e Briddon em [19].

É oportuno discutirmos a influência da presença de vacâncias nas propriedades eletrônicas tanto do Si quanto do C na estrutura do diamante. Vamos apresentar o caso do C cristalino, ilustrando como a vacância interfere nas propriedades eletrônicas quando não temos desordem estrutural.

As densidades dos estados eletrônicos para o Carbono na estrutura do diamante e com a monovacância podem ser observadas na FIG. 6.2. Nela, nota-se que o *gap* indireto (lembre-se que apenas o ponto Γ foi considerado no cálculo) é de 5.45 eV. Ao introduzirmos a vacância na rede cristalina e permitirmos a relaxação estrutural, estados eletrônicos profundos surgem no meio do *gap*, conforme podemos observar no detalhe da FIG. 6.2. Note que modificações devido à inclusão da vacância só ocorrem na região do *gap* com aparecimento desses estados profundos.

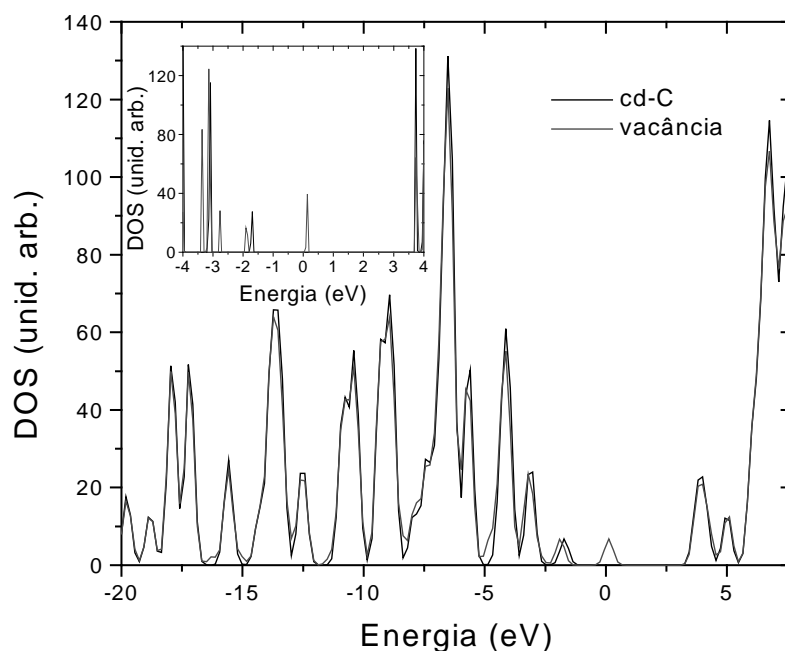


FIGURA 6.2 – Densidade de estados eletrônicos para C cristalino na estrutura do diamante e uma monovacância. No detalhe, região em torno do *gap*.

6.3 Vacâncias em clatratos

Após termos discutido a vacância em cristais com estrutura do diamante, passaremos aos clatratos. Aqui, para cada sítio diferente na estrutura do clatrato tipo I (6c, 16i e 24k – ver Capítulo 5) e tipo II (8a, 32e e 96g), calcularam-se as energias de formação das vacâncias (N-1 átomos), comparando-as com a da estrutura sem defeitos (N átomos) em T=0K.

Esse estudo foi realizado através de cálculos usando o Método Monte Carlo com os potenciais EDIP e Tersoff. A investigação restringiu-se à energética das monovacâncias nos clatratos. Os resultados para o Si sugerem (ver TAB. 6.2) que as energias de formação das vacâncias nesses sistemas são similares à da vacância na estrutura do diamante para ambos os potenciais utilizados.

Tabela 6.2 – Energias de formação de vacância dos clatratos tipos I e II em eV/átomo.

	<i>Si(EDIP)</i>	<i>Si (Tersoff)</i>	<i>Ge</i>	<i>C</i>
<i>Diamante (cd)</i>	3.22	3.70	3.60	3.42
<i>Tipo I (46)</i>				
6c	3.28	3.77	3.39	3.92
16i	3.10	3.43	3.48	2.76
24k	3.19	3.67	3.47	3.25
<i>Tipo II (34)</i>				
8a	3.11	3.59	3.52	3.12
32e	2.95	3.36	3.41	2.16
96g	3.22	3.73	3.53	3.66

Para o clatrato tipo I, nossos resultados com o potencial Tersoff reproduzem os resultados obtidos via Dinâmica Molecular do Moriguchi et al. [87]. Para resultados com o EDIP, é a primeira vez que esse cálculo é realizado. Estando a energia de formação da vacância na estrutura do diamante em concordância com outras simulações de Dinâmica Molecular [87]. Em ambos os potenciais, as vacâncias no sítio 16i apresentam energias de formação menores enquanto as vacâncias nos sítios tipo 6c apresentam as maiores.

Resultados similares foram obtidos para o carbono. Contudo, nossos resultados para o Ge mostram um comportamento diferente: vacâncias em 16i (6c) apresentam

energias de formação maiores (menores). Esse resultado está em concordância com dados experimentais obtidos por Hermann et al. [187], onde observaram perda maior de átomos nos sítios de simetria $6c$.

Em relação ao clatrato tipo II, apesar de também terem diferentes tipos de sítios (8a, 32e e 96g – ver Capítulo 5), ao contrário do clatrato tipo I, as energias por sítio são similares entre si para todos os sistemas, sendo o sítio 96g o mais instável. Nossos cálculos da energia de formação das vacâncias em clatratos tipo II revelam-se menores que às obtidas para vacâncias na estrutura do diamante, independente do sistema. Para todos, vacâncias nos sítios 32e (96g) apresentam energias de formação menores (maiores) que os demais sítios.

6.4 Vacâncias em amorfos

Depois de termos brevemente explorado as vacâncias nos clatratos, vejamos o que ocorre com esses defeitos pontuais em sistemas desordenados. Mas, antes, permita-me retomar alguns pontos chave sobre esses sistemas. No capítulo 4 estudaram-se as diferentes alternativas para se gerar computacionalmente as estruturas de Silício amorfo (a-Si). Sendo que, o modelo padrão é a estrutura obtida via algoritmo WWW, onde todos os átomos de Si permanecem tetracoordenados. Como vimos, as estruturas de a-Si obtidas a partir do resfriamento rápido do Si líquido possuem defeitos de coordenação conhecidos como *dangling bonds* (ligações pendentes) onde alguns átomos estão subcoordenados e *floating bonds* (ligações flutuantes) devido aos átomos supercoordenados.

Os defeitos do tipo “*dangling bonds*” dão origem a estados profundos no *gap*, servindo de armadilhas no processo de condutividade elétrica, além de serem centros de recombinação para as propriedades ópticas. Já as “*floating bonds*” levam a estados menos localizados no *gap* [62].

Existem fortes evidências experimentais que outros tipos de defeitos, similares aos defeitos pontuais no Si cristalino (c-Si), poderiam ocorrer no a-Si [188]. Em particular, defeitos do tipo vacâncias. Essa observação baseia-se na similaridade entre a relaxação estrutural do a-Si irradiado ao *annealing* de defeitos pontuais em c-Si. Esses efeitos foram observados tanto por espectroscopia Raman quanto Mössbauer [188].

Diversos estudos nessa direção, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, têm sido realizados para o entendimento das propriedades desses defeitos em a-Si. Do ponto de vista teórico, os estudos estavam restritos ao uso de potenciais interatômicos empíricos [184] ou a cálculos do tipo *Tight-Binding* [183-189]. Uma vez que, um cálculo via *ab initio* demandaria um alto custo computacional. Esses estudos sugerem que as vacâncias em a-Si seriam estáveis e que poderiam atuar como mecanismo para o entendimento de efeitos como, por exemplo, o Stabler-Wronski [62,99].

Apesar de ser difícil imaginar uma vacância em uma estrutura desordenada como a do a-Si, podemos defini-la como a remoção instantânea de um átomo da rede amorfa, gerando-se quatro *dangling bonds*. Neste trabalho, pretendemos explorar a partir de cálculos de primeiros princípios, a vacância em a-Si; comparando-a com a vacância em c-Si. Dessa forma, estamos interessados em responder as seguintes questões:

- 1) A relaxação estrutural do a-Si e uma vacância é por toda rede ou apenas local, através da aniquilação do defeito pontual?
- 2) Quais as propriedades eletrônicas e estruturais da vacância análoga do a-Si?
- 3) Quais as diferenças e similaridades da vacância do a-Si comparado com a do silício cristalino?

Para uma melhor compreensão dos efeitos das vacâncias nas propriedades do a-Si, a estrutura amorfa utilizada neste estudo é completamente tetraédrica, de modo a isolar os efeitos que seriam devido aos defeitos de coordenação. Devido à liberdade tanto topológica quanto estrutural do a-Si, diferentes sítios foram escolhidos para criarmos uma vacância. O modelo computacional utilizado possui 216 átomos, originalmente obtido pelo WWW e com as forças atômicas relaxadas através de cálculo *ab initio* utilizando o *Conjugate Gradient*.

6.4.1 Metodologia

Os cálculos foram realizados utilizando o código SIESTA dentro da aproximação da densidade local (LDA) da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O potencial de

troca-correlação é do tipo Ceperley e Alder, tal como parametrizado por Perdew e Zunger [26]. Pseudopotenciais com conservação da Norma do Troullier-Martins [32] foram usados para remover os elétrons de caroço dos cálculos.

Em todos os cálculos utilizamos um conjunto de base Double- ζ (DZ) sem e com polarização (DZP) de spin. As bases haviam sido previamente otimizadas para o Si. Aqui apresentaremos apenas os resultados obtidos com a base DZP. Em todas as simulações, devido ao tamanho da supercélula (216 átomos), o ponto Γ foi utilizada para a amostragem na Zona de Brillouin.

A célula amorfa de referência foi obtida pelo método WWW e relaxada com o SIESTA (ver FIG. 6.3), a diferença de energia com o SIESTA entre a estrutura original WWW e relaxada foi de 0.015 eV/átomo.

Dez amostras diferentes de monovacâncias foram criadas nessa célula. A escolha dos sítios baseou-se na estatística dos diferentes comprimentos de ligações que ocorrem no a-Si. Escolheram-se situações, onde as ligações são em média: curtas, longas e intermediárias (ver Tabela 6.3). Desse modo, podemos ter uma estatística representativa dos diversos sítios possíveis para formação das vacâncias no a-Si.

Uma vez criada a vacância, retirando-se um átomo, a estrutura foi relaxada a partir do SIESTA utilizando o método do *Conjugate Gradient*, de modo que as forças de Hellmann-Feymann em cada átomo fossem menores que 0.002 Ry/au. Durante esse processo, manteve-se o volume da célula fixo.

6.4.1 Resultados

Inicialmente, determinaram-se as energias de formação da vacância sem e após a relaxação atômica. Na Tabela 6.4, resumimos os resultados da energia de formação das vacâncias no silício cristalino e amorfo. Para uma melhor compreensão dos resultados das energias de formação, apresentamos na FIG. 6.4 um gráfico comparando as energias de formação do amorfo (sem relaxar (quadrado) e relaxando a estrutura atômica (círculo)) e do Si cristalino (linha cheia). Note na FIG. 6.4 que as energias de formação da estrutura amorfa não-relaxada são sempre maiores que a da vacância no Si cristalino, a menos do caso da vacância 4. Entretanto, após a relaxação atômica, na maior parte dos sítios estudados a energia de formação no amorfo fica menor que a do cristal, variando de valores negativos a próximos à energia de formação da vacância no cristal.

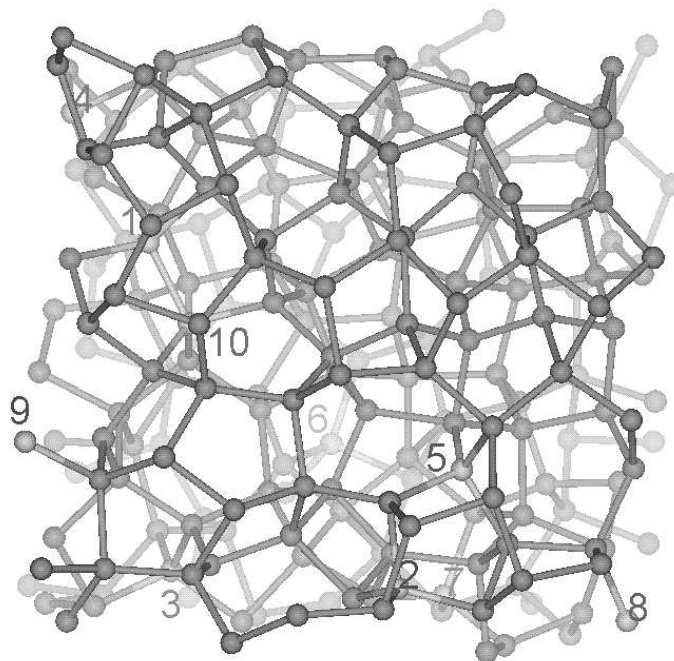


FIGURA 6.3 – Estrutura do modelo a-Si (WWW) utilizado neste trabalho. Os átomos marcados em ouro são os sítios escolhidos para a criação das monovacâncias.

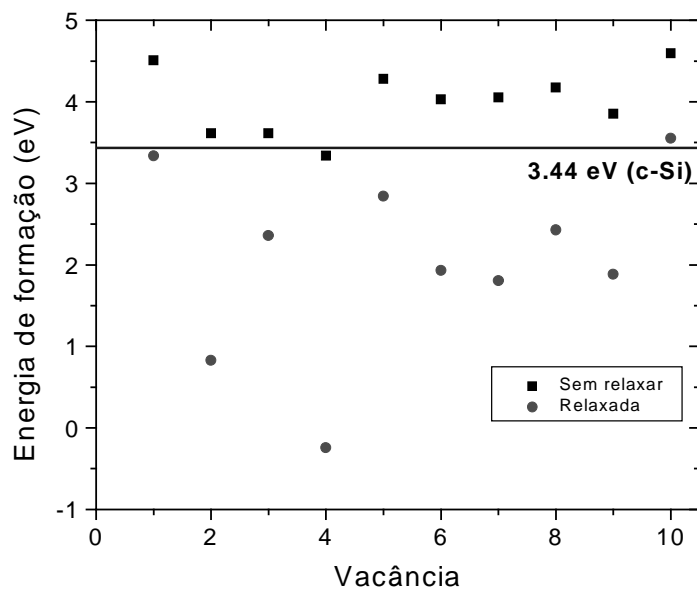


FIGURA 6.4 – Energias de formação das vacâncias no Silício amorfo. A notação da vacância segue as tabelas 6.3 e 6.4. Para comparação a energia de formação do Si cristalino é apresentada.

Tabela 6.3 – Sítios da estrutura a-Si(WWW) escolhidos para criação das vacâncias. São apresentados os sítios, seus primeiros vizinhos, com os respectivos comprimentos de ligação em relação ao sítio da vacância e a ligação média para cada sítio. Note que todos os sítios são tetracoordenados. O comprimento médio de ligação no a-Si é de 2.347 Å.

<i>Vacância</i>	<i>Sítio na estrutura WWW</i>	<i>Primeiros vizinhos e Comprimentos da ligação(Å)</i>		<i>Comprimento médio de ligação (Å)</i>
1	26	22 – 2.402	100 – 2.384	2.381
		77 – 2.344	170 – 2.394	
2	180	12 – 2.300	63 – 2.336	2.298
		46 – 2.286	111 – 2.394	
3	36	109 – 2.288	201 – 2.387	2.344
		158 – 2.288	204 – 2.411	
4	5	43 – 2.390	92 – 2.334	2.342
		58 – 2.346	177 – 2.299	
5	81	25 – 2.409	78 – 2.346	2.393
		63 – 2.454	141 – 2.363	
6	153	61-2.334	126-2.351	2.345
		121-2.341	192-2.355	
7	1	79-2.299	104-2.315	2.328
		55-2.333	133-2.368	
8	15	127-2.366	187-2.297	2.339
		146-2.336	200-2.358	
9	16	40-2.326	114-2.363	2.330
		51-2.298	148-2.290	
10	170	26-2.326	120-2.292	2.352
		42-2.339	193-2.311	

Tabela 6.4 – Energias de formação das vacâncias em 10 diferentes sítios da estrutura do a-Si. A energia de formação obtido para o Si cristalino foi de 3.44 eV com energia por átomo de -107.7500 eV/átomo. A energia média por átomo no a-Si(WWW) foi de -107.5973 eV/átomo.

Vacância	Sítio (WWW)	E_f sem relaxar	E_f relaxada	Diferença
1	26	4.51	3.34	-1.17
2	180	3.61	0.83	-2.79
3	36	3.61	2.36	-1.25
4	5	3.34	-0.24	-3.58
5	81	4.28	2.84	-1.44
6	153	4.03	1.93	-2.10
7	1	4.05	1.81	-2.25
8	15	4.18	2.43	-1.75
9	16	3.85	1.88	-1.97
10	170	4.60	3.55	-1.04

Em conjunto com o estudo da energia de formação, devemos analisar as mudanças estruturais que ocorrem após a relaxação atômica. Antecipando os resultados, notamos que ocorrem diferentes efeitos durante a relaxação, desde supressão total da vacância (rearranjo atômico de modo que todos os átomos voltam a ter quatro vizinhos) a um efeito similar ao que ocorre no Si cristalino, onde os átomos vizinhos à vacância permanecem tricoordenados.

A análise das alterações nas propriedades estruturais baseou-se no estudo do desvio angular em relação ao ângulo da estrutura do diamante ($109^\circ 5'$) dos átomos vizinhos às vacâncias, na coordenação desses átomos e no volume interno das vacâncias após o processo de relaxação atômico. Esses resultados estão resumidos na TAB. 6.5 e 6.6.

Em relação aos volumes internos das vacâncias, observamos que para todos os sítios estudados a variação do volume foi negativo. Isto indica que no caso do a-Si, os átomos vizinhos à vacância tendem a movimentar-se na direção do sítio da vacância. Esse resultado está em discordância com os resultados obtidos via *Tight-Binding* [183,189], onde se observou tanto uma variação positiva quanto negativa do volume interno.

Podemos notar na Tabela 6.6 que, após a relaxação, três efeitos podem ocorrer. Bastante comum é um par de átomos vizinhos às vacâncias permanecerem tricoordenados e os outros dois fazerem uma ligação fraca entre si. Como consequência, o desvio angular tende a ser grande para os átomos que permanecem tricoordenados, com uma tendência para ângulos em torno de 100° .

Um segundo efeito é a total supressão da vacância, permanecendo a estrutura completamente tetraédrica. Sendo essa condição mais favorável energeticamente (ver Tabela 6.4), além de terem um pequeno desvio angular. Finalmente, ocorreu um caso onde os átomos vizinhos à vacância permaneceram tricoordenados e ocorreu um forte desvio angular. Mas essa condição não é energeticamente favorável, tendo energia mesmo após a relaxação, maior que a do c-Si.

Tabela 6.5 – Volumes internos sem (V_{antes}) e com (V_{depois}) a relaxação atômica das vacâncias em a-Si (WWW).

Vacância	$V_{\text{antes}} (\text{\AA}^3)$	$V_{\text{depois}} (\text{\AA}^3)$	$\Delta V (\text{\AA}^3)$
1	56.47	39.21	-17.27
2	50.78	30.55	-20.23
3	53.92	30.29	-23.63
4	53.56	39.41	-14.15
5	57.23	37.94	-19.29
6	53.99	36.00	-17.98
7	53.13	31.47	-21.66
8	53.56	32.86	-20.77
9	53.04	31.72	-21.33
10	54.63	35.52	-19.11

Em continuidade ao estudo das vacâncias, é interessante estudarmos o efeito da criação das vacâncias nas propriedades eletrônicas do a-Si. A densidade de estados eletrônicos do sistema amorfo é apresentada na FIG. 6.5 (linha preta). Vemos essencialmente dois picos largos em torno de -10 eV (tipo *s*) e -3 eV (tipo *p*) e as estruturas do tipo mistura *s-p* não são mais distinguíveis. Entretanto, a densidade de estados eletrônica do a-Si não se difere muito da do cristal em temperaturas mais altas, onde os picos estão mais alargados [62].

Tabela 6.6 – Propriedades estruturais sem e com relaxação atômica das vacâncias em a-Si (WWW). São listados os sítios, os primeiros vizinhos desses sítios com os respectivos desvios angulares em relação ao ângulo de 109°5 sem e com relaxação e a coordenação após a relaxação.

<i>Vacância</i>	<i>Sítio na WWW</i>	<i>Primeiros Vizinhos</i>	<i>$\Delta\theta$ sem relaxação</i>	<i>$\Delta\theta$ após relaxação</i>	<i>Coordenação</i>
1	26	22	-0.86	-18.53	3
		77	+0.04	-2.69	4
		100	-0.17	-0.93	4
		170	-0.20	-9.78	3
2	180	12	-0.48	-0.96	4
		46	-0.30	+0.75	4
		63	-2.25	-5.98	4
		111	-0.45	-3.57	4
3	36	109	-0.21	-1,26	4
		158	-0.44	-0.69	4
		201	+0.02	-2.28	4
		204	+0.10	-0.54	4
4	5	43	-0.56	+0.19	4
		58	+0.21	-0.48	4
		92	+0.02	-1.17	4
		177	-0.56	-0.50	4
5	81	25	-1.27	-12.62	3
		63	-2.21	-1.92	4
		78	-0.57	-7.18	4*
		141	-0.20	-0.10	4
6	153	61	-0.64	-3.49	4
		121	-0.83	-0.79	4
		126	-0.54	-1.38	4
		192	-1.85	+0.04	4
7	1	79	+0.08	-7.23	3
		55	-0.37	-1.54	4

		104	-0.05	-1.33	4
		133	-0.42	-1.44	4
8	15	127	-0.54	-0.85	3
		146	-0.37	-0.28	3
		187	-0.45	-1.89	4
		200	-0.42	-0.65	4
9	16	162	-0.22	-0.41	4
		165	-0.53	-1.77	4
		185	-0.09	-0.77	4
		193	-0.45	-0.68	4
10	170	26	-0.43	+1.42	3
		42	+0.02	-4.67	3
		120	+0.40	-8.89	3
		193	-0.45	-20.56	3

*O sítio 188 (segundo vizinho da vacância e primeiro do sítio 78) tornou-se tricoordenado com variação angular de -15.05° .

Na FIG. 6.5, além do a-Si sem defeitos, incluímos três casos típicos obtidos com a vacância em a-Si. No primeiro caso, os átomos permanecem tetracoordenados após a relaxação atômica e o comportamento da densidade de estados eletrônicos é praticamente idêntico à estrutura sem vacâncias. No segundo caso, temos uma ligação fraca entre 2 átomos vizinhos a vacância e duas *dangling bonds*, que geram estados de cauda (ver FIG. 6.5). Finalmente, o caso onde todos os átomos vizinhos à vacância estão tricoordenados, fazendo surgir 2 picos no meio do *gap* (FIG. 6.5).

Um aspecto interessante é o entendimento de como a relaxação atômica afeta os estados eletrônicos das vacâncias no a-Si e sua relação com as propriedades estruturais. Para isso escolhemos quatro exemplos de vacâncias em três casos distintos e discutiremos os diferentes aspectos de suas propriedades eletrônicas.

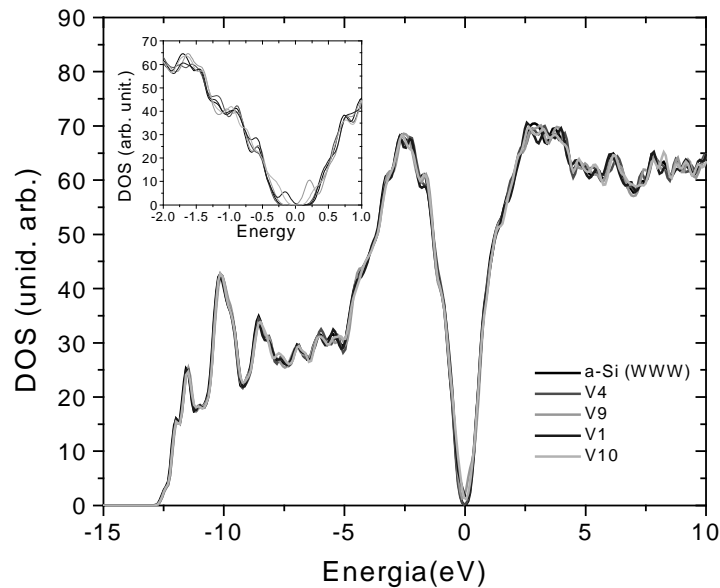


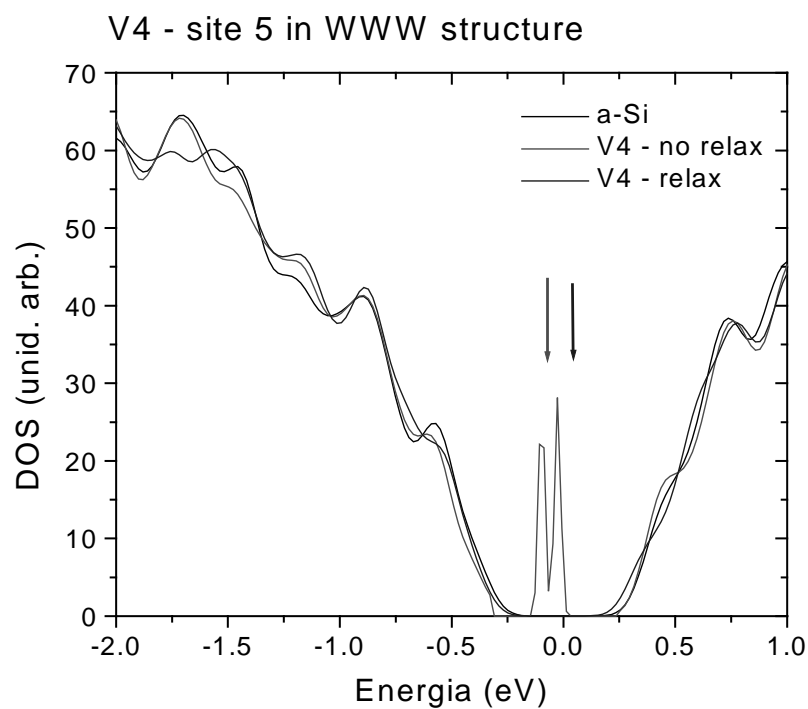
FIGURA 6.5 – Densidade de estados eletrônicos para o Si amorfo com quatro diferentes monovacâncias. No detalhe, região em torno do *gap*.

6.4.1.a Caso 1 – Reconstrução total

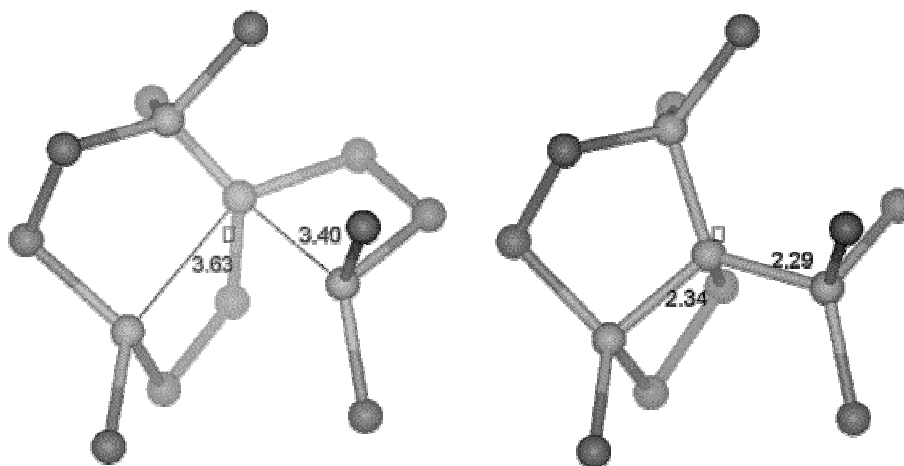
Nesse primeiro caso, analisaremos os exemplos onde os átomos se rearranjam de modo a manter a coordenação quatro. Retornam do ponto de vista geométrico a ter quatro vizinhos. Dos cinco sítios onde esse efeito foi observado (Vacâncias 2,3,4,6 e 9), podemos distinguir 2 diferentes comportamentos do ponto de vista eletrônico:

- 1) Desaparecimento dos níveis profundos no *gap*;
- 2) Desvio dos níveis profundos no *gap* na direção do fundo da banda de condução (estados de borda após a relaxação).

Vamos agora discutir ambos os comportamentos. Inicialmente, o caso onde observamos a recuperação da estrutura amorfa tetracoordenada, tanto do ponto de vista geométrico quanto eletrônico (Vacâncias 3 e 4). Aqui, apresentaremos o exemplo da vacância 4. Nota-se que, ao criarmos a vacância, níveis profundos no *gap* aparecem. Com a relaxação atômica, esses níveis desaparecem completamente. Nesse caso, um dos átomos movimenta-se na direção do sítio da vacância, refazendo as ligações com os demais vizinhos à vacância (ver FIG. 6.6).

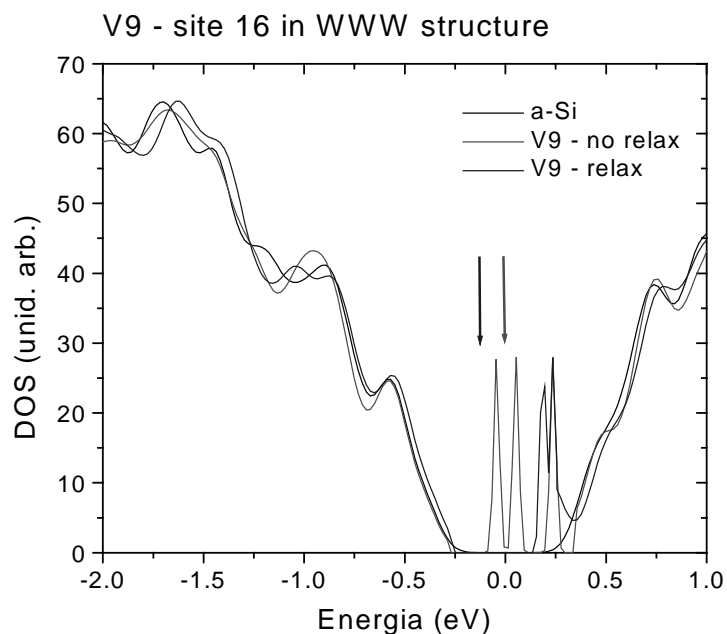


(a)

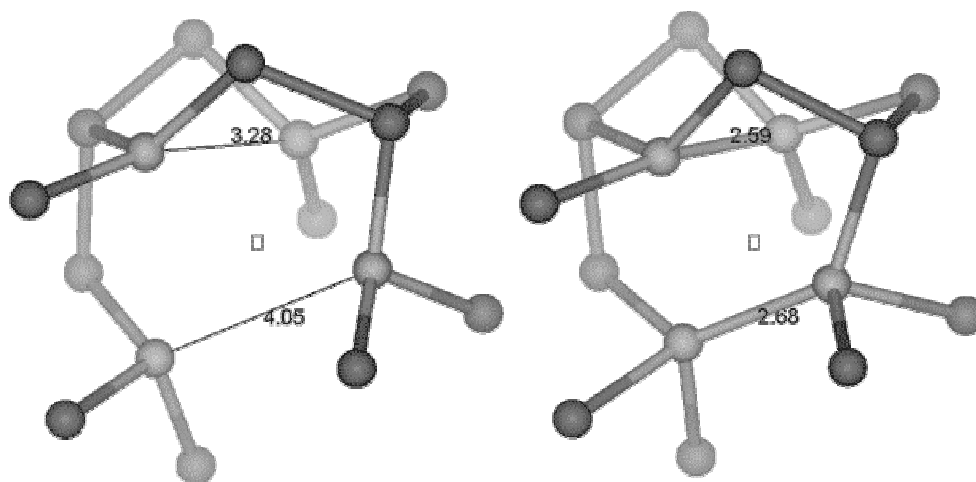


(b)

FIGURA 6.6 – Caso da reconstrução total. Em (a) Densidade de estados eletrônicos para o caso da supressão das vacâncias. A linha vermelha (azul) representa a densidade sem (após) a relaxação atômica. A densidade de estados eletrônica do amorfo WWW é apresentada para comparação. Em (b), as geometrias antes e após a relaxação atômica. O quadrado representa o sítio da vacância.



(a)



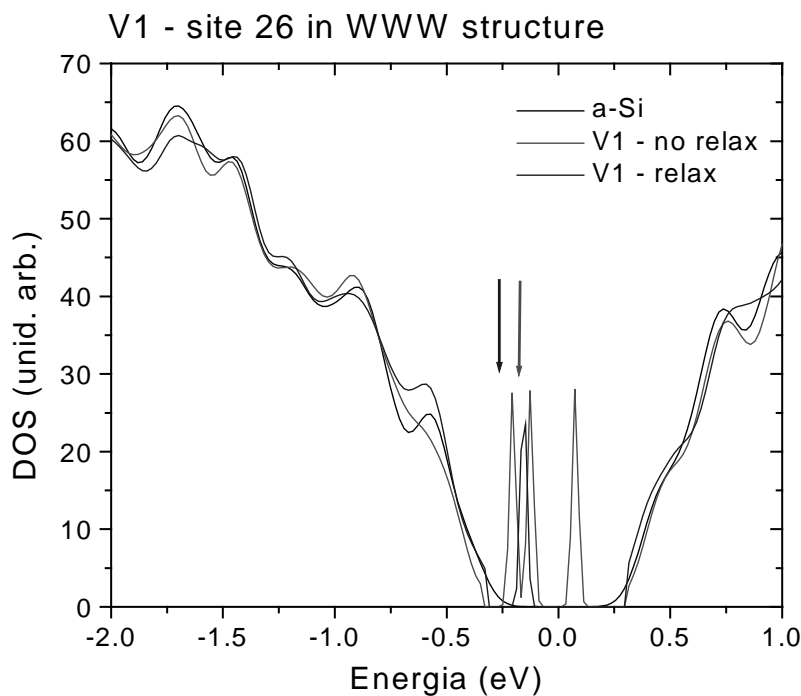
(b)

FIGURA 6.7 - Caso da reconstrução total (vacância 9). Em (a) Densidade de estados eletrônicos para o caso da supressão das vacâncias. A linha vermelha (azul) representa a densidade sem (após) a relaxação atômica. A densidade de estados eletrônica do amorfo WWW é apresentada para comparação. Em (b), as geometrias antes e após a relaxação atômica. O quadrado representa o sítio da vacância.

O segundo caso refere-se ao desvio de estados do *gap* para estados de cauda no fundo da banda de condução. Aqui, tomamos o exemplo da vacância 9. O que observamos é um efeito similar a religação no c-Si. Ou seja, pares atômicos vizinhos à vacância fazem uma ligação fraca entre si. Note (ver FIG. 6.7) que as distâncias 2.59 e 2.68 Å são maiores que a média do amorfo (2.47 Å). Essas ligações fracas que dão origem aos estados de cauda.

6.4.1.b Caso 2 – Reconstrução parcial

O segundo caso a analisar é quando após a relaxação atômica, 2 átomos vizinhos à vacância se ligam e os outros dois ficam com ligações pendentes. Note que antes da relaxação, ocorre um preenchimento dos estados no meio do *gap* (ver FIG. 6.8) e, após a relaxação, os estados do meio do *gap* se tornam estados de cauda, aparecendo um pequeno *gap* (~ 0.6 eV), mas agora no topo da banda de valência. Isso porque, as ligações entre os dois átomos de Si vizinhos à vacância se ligam fracamente e com um comprimento de ligação maior que a ligação no cristal de 2.35 Å.



(a)

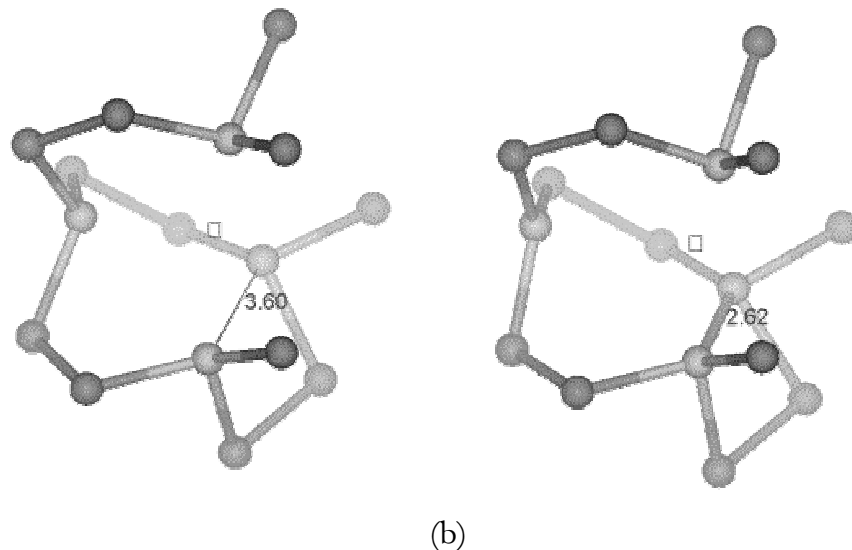
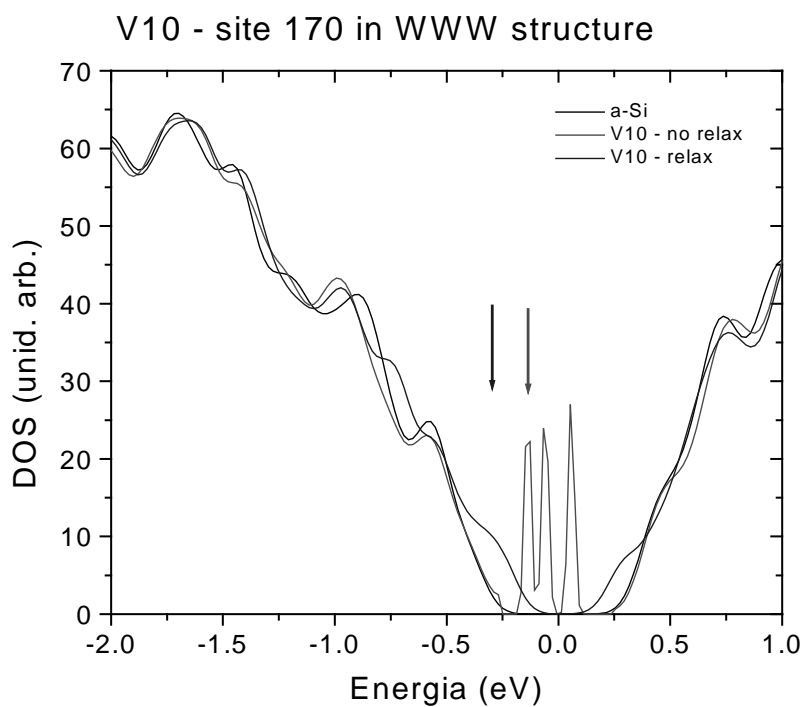


FIGURA 6.8 – Caso da reconstrução parcial (vacância 1). Em (a) Densidade de estados eletrônicos para o caso onde ocorrem 2 *dangling bonds* e uma ligação Si-Si entre os átomos vizinhos a vacância. A linha vermelha (azul) representa a densidade sem (após) a relaxação atômica. A densidade de estados eletrônicos do amorfo WWW é apresentada para comparação. Em (b), as geometrias antes e após a relaxação atômica. O quadrado representa o sítio da vacância.

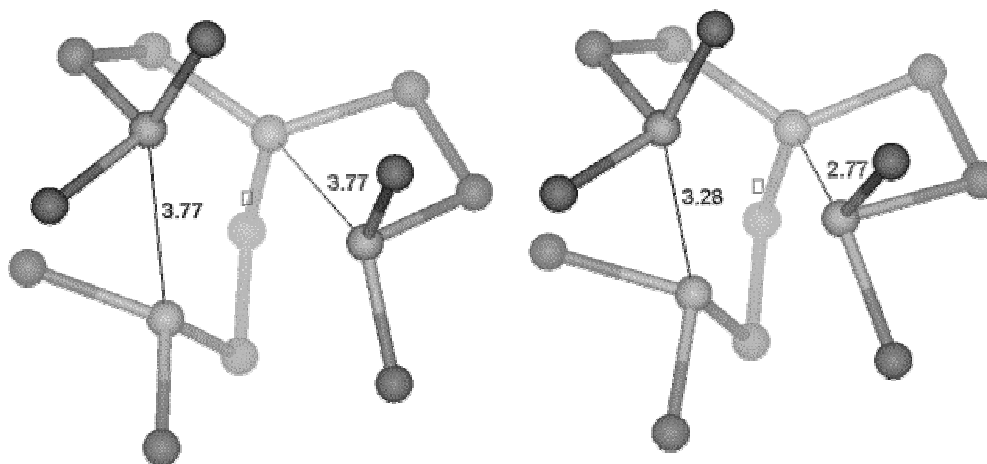
6.4.1.c Caso 3 – Vacâncias “estáveis”

Temos, finalmente, o caso onde os átomos vizinhos à vacância mantêm-se tricoordenados durante o processo de relaxação atômico do ponto de vista geométrico, ou seja, calculando-se o número de primeiros vizinhos até um certo raio de corte. Antes da relaxação, observamos níveis profundos no *gap*. Após a relaxação, esses níveis deslocam-se dando origem a estados de cauda, tanto para o topo da banda de valência quanto ao fundo da banda de condução.

Nesse caso, observa-se uma distorção maior que a média do a-Si(WWW), tanto dos comprimentos quanto dos ângulos de ligação. Embora do ponto de vista geométrico, tenhamos uma vacância com 4 átomos tricoordenados. A estrutura eletrônica não demonstra estados no meio do *gap* (ver FIG. 6.9).



(a)



(b)

FIGURA 6.9 – Caso da vacância estável (vacância 10). Em (a), Densidade de estados eletrônicos para o caso onde ocorrem 4 ligações pendentes. A linha vermelha (azul) representa a densidade sem (após) a relaxação atômica. A densidade de estados eletrônicos do amorfo WWW é apresentada para comparação. Em (b), as geometrias antes e após a relaxação atômica. O quadrado representa o sítio da vacância.

Realizamos pela primeira vez um extensivo estudo das vacâncias no Silício amorfo a partir de cálculos de primeiros princípios. Tendo em vista a diversidade de sítios no a-Si, observa-se um rico comportamento para as vacâncias nesse sistema, desde do completo rearranjo atômico, preservando a estrutura tetraédrica, à criação de vacâncias “estáveis”.

Para todos os sítios estudados, a mudança do volume interno com a relaxação foi negativo (redução do volume). Isso indica que os átomos movimentam-se para dentro na direção do sítio da vacância, novamente apresentando uma tendência do sistema de preservar a tetraedricidade no Si.

Outro fato importante é que a relaxação estrutural ocorre apenas localmente próxima ao sítio da vacância. Esse fato sugere que a relaxação no a-Si é provavelmente relacionado mais a uma aniquilação dos defeitos pontuais do que às mudanças na rede do sistema como um todo.

Do ponto de vista das propriedades eletrônicas, observou-se que os níveis profundos no *gap* desaparecem após a relaxação estrutural nas vacâncias em a-Si. Também importante, é o fato de que o estudo das propriedades estruturais das vacâncias no a-Si deve ser realizado em conjunto com um estudo eletrônico para compreendermos a Física por detrás desses defeitos em sistemas amorfos. Uma vez que podemos obter vacâncias “estáveis” do ponto de vista geométrico, mas que eletronicamente apresentam ligações fracas entre os átomos vizinhos à vacância.



Capítulo 7

Elementos de desordem na ordem :

Defeitos unidimensionais

Discordâncias em semicondutores

“...metals would have mechanical properties like those of rock and human beings would be stuck in the stone age!. Fortunately, defects called “dislocations” exist in the structure of metal crystals. ”

*William F. Gale
Auburn University, Materials Research and Education Center*

Em seguida, exploraremos defeitos mais complexos. Em particular os defeitos lineares conhecidos como discordâncias. A partir de cálculos de energia livre, estudaremos a estrutura do caroço das discordâncias parciais de 90° em semicondutores.

7. Elementos de desordem na ordem: discordâncias em silício e germânio.

7.1 Introdução

Após explorarmos formas mais simples de defeitos, investiremos no estudo de defeitos mais complexos. Neste capítulo, trataremos dos defeitos lineares conhecidos como discordâncias. Esses defeitos envolvem a falha linear no empacotamento cristalino. Por exemplo, uma falha criada pela inserção de uma camada atômica extra (ver FIG. 7.1).

Um dos aspectos mais interessantes no estudo das discordâncias é o fato de, como objeto de estudo, ser um sistema multiescalar. Ou seja, precisamos estudar esses defeitos extensos utilizando desde métodos do contínuo até uma abordagem atômica e muitas vezes tendo que incluir diretamente a participação eletrônica no cálculo. Esse caráter multiescalar reflete-se em um grande desafio por uma descrição correta nas diversas escalas. Sendo necessário ter em mente as limitações dos métodos utilizados na descrição nos diversos níveis.

As discordâncias são defeitos lineares extensos associadas às propriedades mecânicas nos sólidos, como por exemplo, a deformação plástica [190]. No caso de semicondutores, as discordâncias alteram as propriedades eletrônicas do *bulk*, uma vez que atuam como centros de recombinação e armadilhas de portadores. Como as propriedades eletrônicas dependem fortemente do arranjo atômico e das ligações no caroço das discordâncias, é de fundamental importância o conhecimento das estruturas atômicas desses caroços [191].

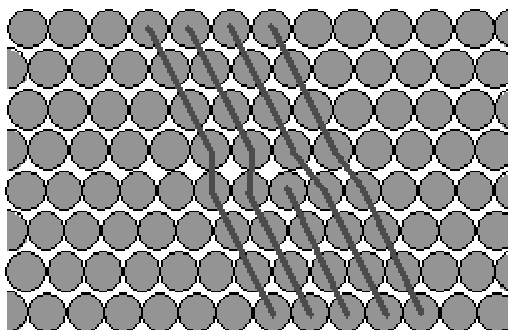


FIGURA 7.1 – Exemplo de uma discordância.

Apesar de terem sido bem estudadas tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, existem diversas questões em aberto relativas às discordâncias em silício e germânio. Por exemplo, em qual plano de deslizamento ocorre o deslocamento da discordância. Sendo que, no regime de pequenas deformações, as discordâncias ocorrem nas direções $\langle 110 \rangle$ nos planos de deslizamento (*slip*) $\{111\}$ da rede do diamante. Como essa rede possui dois átomos na base, ela apresenta dois possíveis planos de deslizamento, os conjuntos *glide* e *shuffle*¹ (ver FIG. 7.2).

No plano *glide*, o plano de deslizamento está entre as camadas atômicas separadas por um terço da distância entre os primeiros vizinhos. Geometricamente, para haver o deslocamento da discordância, teríamos a quebra de três ligações covalentes. No caso do plano *shuffle*, o plano de deslizamento está entre camadas atômicas separadas por um comprimento de ligação e o deslocamento envolveria a quebra de apenas uma única ligação covalente. Isso sugere que a fricção da rede deve ser menor no conjunto *shuffle* e conseqüentemente as discordâncias deveriam propagar-se nessa configuração.

Contudo, a idéia que prevalece é em favor do plano *glide*, baseada em evidências experimentais que demonstram que as discordâncias em Si são dissociadas em parciais de Shockley ligadas a fitas de falhas de empilhamento, além do fato de as falhas de empilhamento não serem estáveis no plano *shuffle* [191-193]. Todavia, Louchet e Thibault-Desseaux [194] têm argumentado que as parciais na posição *shuffle* ocorreriam em conjunto com as falhas de empilhamento no plano *glide*.

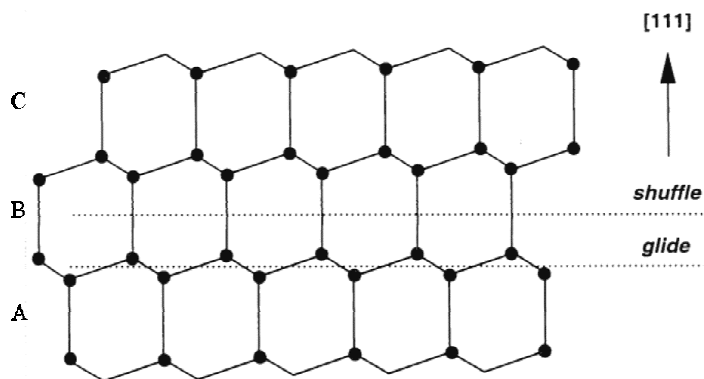


FIGURA 7.2 – A estrutura cristalina de diamante do silício projetada na direção $\bar{1}01$. As linhas tracejadas mostram exemplos dos planos *glide* e *shuffle*.

¹ Aqui mantivemos a nomenclatura original em inglês como apresentada por Hirth e Lothe na segunda edição do livro *Theory of Dislocation*, Krieger Publishing Company – Malabar – Florida (1992).

Uma outra questão ainda não resolvida a respeito das discordâncias em semicondutores é sobre a estrutura do caroço da discordância parcial de 90°. Nos planos {111}, discordâncias alinhadas ao longo das direções $\langle 110 \rangle$ têm seus vetores de Burgers paralelos (a orientação *screw*) ou fazendo um ângulo de 60° com a linha da discordância. Elas se dissociam em duas parciais de 30° (*screw*) ou em uma parcial de 30° e em outra de 90° (60°), de acordo com a seguinte relação [190]:

$$\frac{a}{2}[\bar{1}01] = \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] \quad (7.1)$$

Acredita-se que ambas as discordâncias parciais sofram reconstruções de seus caroços, como indicado pela baixa densidade de *spins* não-emparelhados, encontrados em experimentos de EPR [191,193].

No plano *glide*, a natureza da reconstrução da parcial de 90° aparece de modo direto. A geometria não reconstruída apresenta uma simetria quiral com relação ao plano (110), como mostrado na FIG. 7.3-a. No entanto, segundo cálculos *ab initio* e via *Tight-Binding*, [195] a reconstrução com quebra de simetria mostrada na FIG. 7.3-b é menor em energia por cerca de 0.2 eV/Å. Essa estrutura, conhecida por estrutura *Single-Period* (SP)², mantém a periodicidade da rede ao longo da direção da discordância.

Até recentemente, existia um consenso que a estrutura SP fosse a estrutura do estado fundamental das discordâncias parciais de 90°. Entretanto, Benetto, Nunes e Vanderbilt [196] propuseram uma outra estrutura (ver FIG. 7.3-c), cuja energia interna seria menor que a da estrutura SP, de acordo com cálculos desde primeiros princípios a simulações com potenciais interatômicos [195]. Nessa nova geometria, a periodicidade da rede é quebrada ao longo da simetria quiral com relação ao plano (110) e a periodicidade ao longo da linha da discordância é dobrada. Por esse motivo ela é denominada estrutura *Double-Period* (DP).

Ambas as geometrias SP e DP são consistentes com todas informações disponíveis experimentalmente sobre as discordâncias parciais de 90°. Medidas de *Electron Paramagnetic Resonance* (EPR) em Si indicam uma pequena densidade de ligações pendentes (*dangling bonds*) no caroço da discordância [191-193]. As duas estruturas são completamente reconstruídas, o que significa que nenhuma delas aumentariam os estados de gap profundo que poderiam aparecer em sinais de EPR.

² A partir deste momento chamaremos apenas por SP

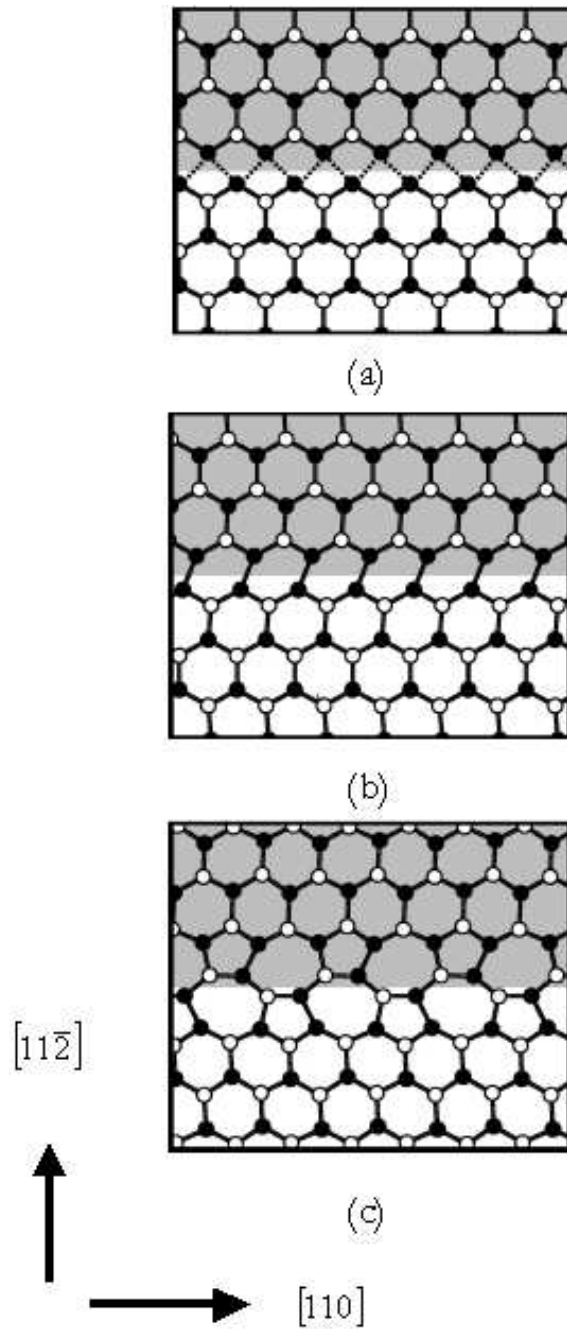


FIGURA 7.3 – Reconstruções da discordância parcial de 90° , vista sobre o plano de deslizamento (111). (a) Simétrica, (b) *Single Period* (SP) com quebra da simetria, (c) *Double Period* (DP) com quebra da simetria. A área sombreada indica a falha de empilhamento (*stacking fault*). Extraído de R. W. Nunes, J. Benetto e D. Vanderbilt, *PRB* **58**, 12563, 1998.

Além disso, ambas as reconstruções consistem inteiramente de anéis com 5, 6 e 7 elementos, em concordância com imagens produzidas por microscópios de transmissão eletrônica [197]. Recentemente, o trabalho experimental de Batson [198] indicou que uma estrutura derivada da DP seria mais consistente com experimentos de *Scanning Transmission Electron Microscope* (STEM) e *Electron energy-loss spectroscopy* (EELS).

Do ponto de vista teórico, cálculos *ab initio* e via *Tight-Binding* mostram que a energia interna da estrutura DP é menor que a SP para o Si, Ge e C [195,204]. Uma possível influência das condições de contorno nas células computacionais nesses resultados foi levantada na referência [202], mas refutada por cálculos via *Total Energy Tight-Binding* (TBTE) a partir do estudo da convergência de tamanho das células [203]. A questão foi novamente revisada, onde utilizando-se cálculos *ab initio* mostrou-se que a estrutura DP tem uma energia interna em 0 K menor que a SP por um intervalo largo de diferentes regimes de *stress* para o caso do C [201].

Os efeitos da temperatura sobre a energética das estruturas SP e DP foram investigados por Valladares et al. [204] utilizando o potencial de Tersoff e a aproximação harmônica para o cálculo da energia livre com a temperatura. Eles argumentam que na temperatura de $T=800$ K, a diferença de energia livre entre as duas reconstruções torna-se menor que a diferença de energia interna em $T=0$ K. Sugerindo a possibilidade que ambas as reconstruções poderiam participar na plasticidade do Silício dentro do intervalo de temperatura onde se realizam os experimentos de deformação plástica.

Lembrando que em seus cálculos Valladares et al. [204] não incluíam os efeitos anarmônicos, em nosso trabalho nós estudamos esses efeitos na diferença de energia livre entre as reconstruções DP e SP para o Si e Ge. Nesse estudo, utilizamos dois diferentes tipos de potenciais interatômicos e a metodologia do *Reversible Scaling* no enfoque do método de Monte Carlo para calcularmos as energias livres das reconstruções SP e DP em função da temperatura. Em complemento ao estudo com potenciais empíricos, foram realizados cálculos de primeiros princípios envolvendo os modelos de discordâncias parciais de 90° .

7.2 Potenciais Interatômicos

Pelo caráter multiescalar das discordâncias, a sua descrição através de potenciais interatômicos é um verdadeiro desafio para a transferabilidade desses modelos. Uma vez que, terão de ser capazes de descrever as contribuições de energia nas diferentes regiões do defeito extenso:

1. a região do caroço;
2. a região que envolve deformações anarmônicas;
3. regiões da rede harmonicamente deformadas; e
4. Efeitos de campo elástico distantes.

Esse último refere-se a uma boa descrição pelo potencial das constantes elásticas do material. Enquanto que, para descrevermos deformações harmônicas e anarmônicas, o potencial tem que ser capaz de descrever respectivamente, as curvas de dispersão de fônons e interações fônon-fônon. Finalmente, a descrição da região do caroço. Essa é a mais complexa, já que pode envolver quebra de ligações e fortes desvios da tetraedricidade. Em princípio, apenas potenciais que reproduzem os resultados obtidos por um tratamento *ab initio* seriam capazes de descrevê-la corretamente.

Como já foi discutido anteriormente, existem diversos potenciais empíricos disponíveis na literatura para descrever as interações entre os átomos de Si [41]. Para o estudo das propriedades termodinâmicas das discordâncias de Si, Ge e C, a habilidade dos potenciais em suportar as reconstruções SP e DP da discordância parcial de 90° foi um teste e um pré-requisito na escolha do potencial utilizado em nossos cálculos.

Por exemplo, alguns potenciais como o Stillinger-Weber (SW) e o Kaxiras-Pandey (KP) falham [199] em descrever a energética da reconstrução SP em relação à estrutura simétrica, obtida via cálculos *ab initio* e sugerida por resultados experimentais. Os potenciais de Tersoff e EDIP fornecem a energética correta da reconstrução SP [52,200], bem como também suportam a reconstrução DP em silício, como veremos a seguir. Além do mais, ambos dão uma descrição realística dos efeitos vibracionais, em particular das contribuições anarmônicas, que são importantes no regime de altas temperaturas.

Dessa maneira, utilizamos ambos os potenciais na descrição da interação dos átomos de Si e, no caso do Ge, apenas o potencial de Tersoff, uma vez que não há

parametrização para o Ge no modelo do EDIP. Os potenciais já haviam sido apresentados anteriormente, sendo que usamos a forma funcional e os parâmetros desses potenciais dados respectivamente nas referências [49,52].

7.3 Metodologia

Para estimarmos a energia livre, nós realizamos simulações computacionais utilizando o método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis. Foram realizadas simulações tanto no ensemble canônico (NVT – número de partículas, volume e temperatura constantes) quanto no ensemble isobárico-isotérmico (NPT – número de partículas, pressão e temperatura constantes).

Utilizou-se uma célula computacional com 192 átomos, onde a discordância parcial de 90° é introduzida pelo deslocamento dos átomos de acordo com a solução para o campo de deslocamento de uma discordância [190]. Com isso, podemos utilizar as condições periódicas de contorno, evitando efeitos de superfície. A célula é periodicamente repetida de modo a gerar uma rede de dipolos de discordâncias evitando uma tensão espúria de longo alcance, tal como descrito por Bigger et al. [200].

A utilização das condições periódicas de contorno no cálculo das discordâncias requer que o vetor de Burgers na célula seja nulo. Esse efeito é obtido utilizando duas discordâncias com vetores de Burgers opostos. Conseqüentemente, além das entalpias do caroço, os cálculos estarão incluindo as interações elásticas entre as duas discordâncias e entre as discordâncias e suas imagens periódicas. Devemos, pois, extrair as energias do caroço minimizando as interações elásticas.

Cálculos anteriores têm demonstrado que os caroços em discordâncias de semicondutores covalentes são muito estreitos, com os campos elásticos estendendo-se para o comportamento linear (podendo-se então fazer um tratamento do contínuo) a distâncias de 2 períodos da rede do centro do caroço. Isso indica que, fisicamente, os efeitos elásticos de longo alcance devem se cancelar para células suficientemente longas. Deve-se então tomar o cuidado em mostrar que as células aqui utilizadas são suficientemente grandes de modo a minimizar as interações elásticas.

Para a estrutura SP, é conhecido que uma interação dipolar elástica forte está presente e depende das orientações das reconstruções das duas discordâncias na mesma

célula computacional, em relação à simetria quiral (ver FIG. 7.4). Dependendo do tamanho da célula, essa interação pode ser da mesma ordem da diferença entre as estruturas SP e DP.

Como discutido na literatura, podemos tratar essa interação dipolar considerando a energia do caroço SP como a média entre as duas configurações possíveis: as duas discordâncias na célula reconstruídas com a mesma orientação (SPmo) e orientação oposta (SP). De modo a investigarmos os efeitos de tamanho finito e da interação dipolar, realizamos uma série de cálculos com diferentes tamanhos de células. Esses cálculos foram realizados a $T=0$ K a NPT constantes e utilizando-se os potenciais EDIP e Tersoff. Em complementação incluímos os cálculos a NVT constantes utilizando o TETB para comparação. Tais resultados são apresentados na TAB. 7.1.

Nas células computacionais variamos a altura (D) da célula na direção $\langle 111 \rangle$ (perpendicular ao plano de deslizamento), e a largura (L) da célula na direção $\langle 112 \rangle$ (perpendicular à linha da discordância). Foram levadas em conta apenas condições de contorno dipolares que, como demonstrado por Lehto e Öberg minimizam os efeitos das tensões associadas ao empilhamento de discordâncias de tamanho infinito

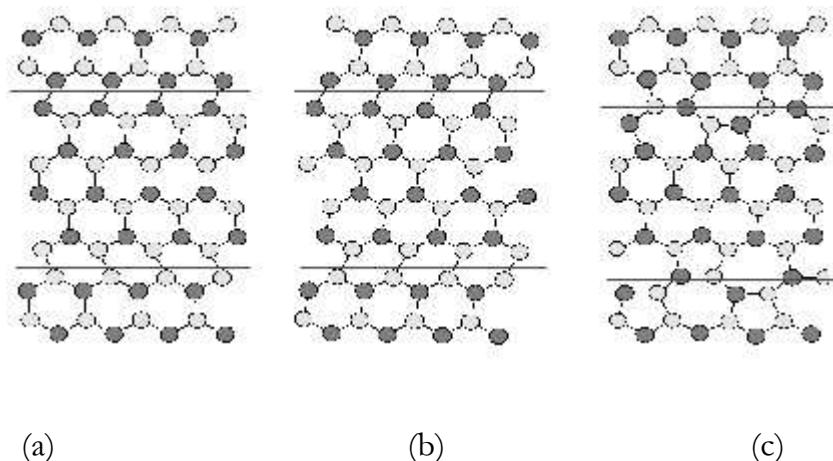


FIGURA 7.4 - Visão das reconstruções SP (a) com o sentido oposto (SP), (b) mesmo sentido (SPmo) e em (c) a reconstrução DP. Os átomos escuros estão em um plano acima dos átomos mais claros.

Tabela 7.1 – Diferenças de entalpia a 0 K entre as reconstruções da discordância parcial de 90° em meV/Å. \bar{E}_{SP} e ΔE_{SP} são respectivamente a média e a diferença entre as entalpias para o mesmo sentido e sentido oposto da reconstrução SP.

N _{at}	L	D	Tersoff		EDIP		TBTE	
			E _{SP-DP}	ΔE _{SP}	E _{SP-DP}	ΔE _{SP}	E _{SP-DP}	ΔE _{SP}
192	13.3	18.8	13	24	-35	6	62	39
240	16.6	18.8	9	16	-39	4	55	26
576	26.6	28.2	7	6	-39	2	55	9
1920	53.2	47.0	6	2	-40	0	55	4

Na TAB. 7.1 são apresentados os resultados para a diferença de energia ($E_{SP-DP} = \bar{E}_{SP} - E_{DP}$) entre a média das duas configurações SP ($\bar{E}_{SP} = \frac{E_{SP} - E_{SPmo}}{2} = \frac{\Delta E_{SP}}{2}$) e a célula DP e a diferença entre as duas configurações SP (ΔE_{SP}) com mesma orientação (E_{SPmo}) e orientação oposta (E_{SP}). Foram escolhidos 4 diferentes tamanhos e condições de L e D.

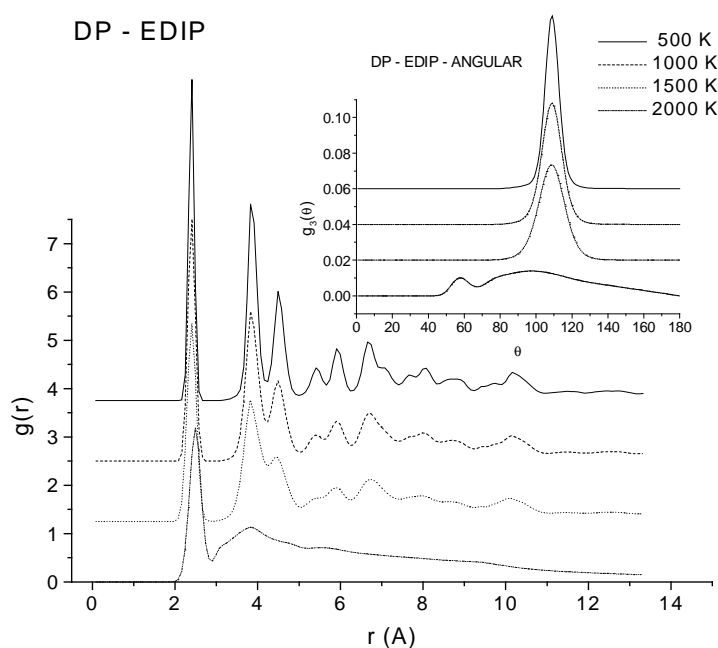
Podemos notar que E_{SP-DP} converge para tamanho de células relativamente pequenos com uma convergência mais rápida que o ΔE_{SP} , devido ao cancelamento dos efeitos elásticos que ocorrem quando se toma a média entre os cálculos entre as duas configurações SP. Para os cálculos da energia livre, foram utilizadas as células com 192 átomos com L=13.3 Å e D = 18.8 Å. Para a célula com 240 átomos, escolheu-se o mesmo D que a célula com 192 átomos e aumentou-se L em cerca de 25%. Podemos ver na TAB. 7.1 que, já para a célula de 240 átomos, o resultado TETB para E_{SP-DP} está convergido dentro da acurácia do método. O mesmo pode ser observado para os resultados com o potencial EDIP. Nesse caso, a célula de 192 átomos já está cerca de 13 % do valor convergido para o EDIP, enquanto que a célula com 240 átomos E_{SP-DP} está dentro de 3% desse valor. Os resultados utilizando o potencial Tersoff têm uma convergência mais lenta, com células de 192 átomos com E_{SP-DP} cerca de duas vezes do valor convergido.

Uma maneira de avaliarmos se os potenciais de Tersoff e EDIP suportam as reconstruções SP e DP em altas temperaturas foi estudar as propriedades estruturais dessas reconstruções com a temperatura. Nós analisamos as distribuições de pares e

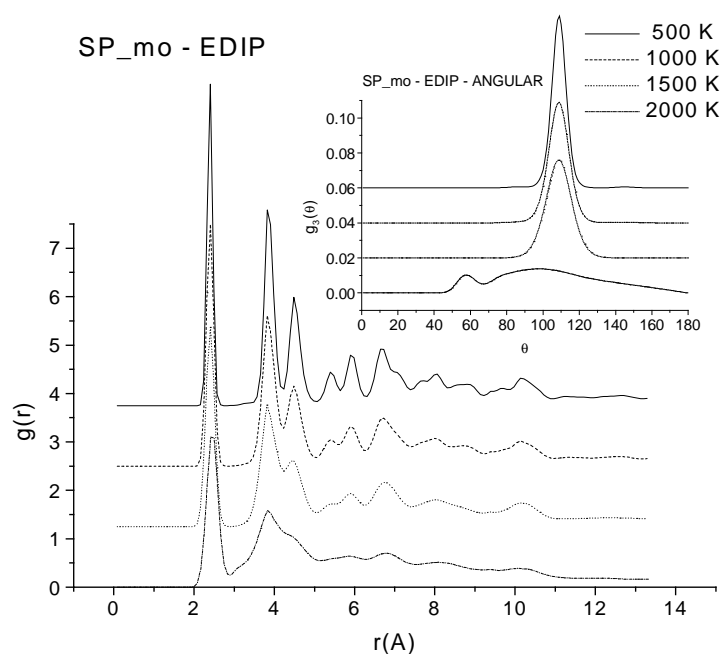
angular, e o número de coordenação atômica a cada 500 K entre 0 K e 2000 K. Os resultados desses cálculos utilizando o potencial EDIP podem ser vistos na FIG. 7.5. Resultados similares foram obtidos com o Tersoff.

De acordo com a FIG. 7.5, observamos apenas o alargamento térmico das funções distribuição radial e angular das reconstruções SP com o mesmo sentido (SP-mo) e sentido oposto (SP) de reconstrução e para a DP (ver FIG. 7.5). Nenhuma alteração estrutural foi observada e durante todo o processo os átomos permaneceram tetraedricamente coordenados. Desse modo, podemos concluir que ambos os potenciais suportam as estruturas SP e DP no intervalo de temperatura de 0 K a 1500 K.

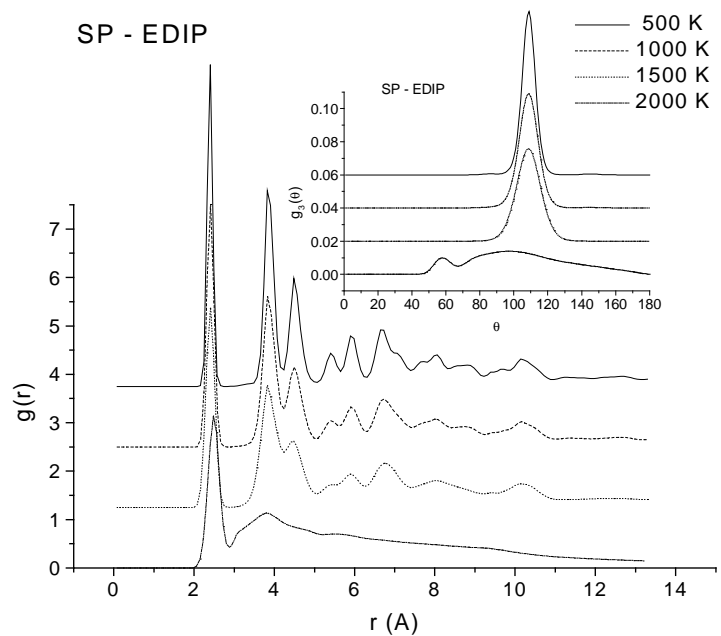
Devemos lembrar que o potencial EDIP tem o ponto de fusão para a estrutura cristalina em 1585 K, enquanto o de Tersoff está em torno de 2500 K. Com isso, as FIG. 7.5 referentes ao potencial EDIP têm em 2000 K características estruturais típicas do Si líquido, enquanto que para o Tersoff as características estruturais do sólido ainda estão presentes em 2000 K. Não serão apresentados os resultados para o Ge. Uma vez que basicamente reproduzem os obtidos pelo Si. Alterando-se apenas as posições dos picos na distribuição radial.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 7.5 – Distribuição radial de pares e angular (no detalhe) para a reconstrução DP (a), SP com mesmo sentido (b) e com sentido oposto (c) da discordância parcial de 90° utilizando o potencial EDIP.

Os cálculos de energia livre foram realizados utilizando a combinação do método *Reversible Scaling* (RS) com o *Adiabatic Switching* (AS) [80,82]. A escolha natural para sistema de referência em sólidos é o cristal de Einstein (ver apêndice), sendo que uma das maneiras de minimizarmos os erros no método de AS é escolhermos a frequência angular dos osciladores próximas aos modos vibracionais dos sistemas de interesse. Desse modo, escolhemos para o Si ($\omega = 28$ Trad/s) e para o Ge ($\omega = 15$ Trad/s) [165].

Como temperatura de referência escolhemos $T=100$ K para ambos sistemas. Nessa temperatura, simulações Monte Carlo a NVT constantes foram realizadas para calcularmos o trabalho de transformarmos o sistema de interesse (as discordâncias a 100 K - IDA) em um sistema de referência (Cristal de Einstein - VOLTA) e vice-versa. Os volumes foram escolhidos a partir de simulações de equilíbrio a NPT constantes para a temperatura de referência e pressão externa nula.

No processo de ligação adiabática realizamos 25 trajetórias de ligação (tanto no processo de IDA quanto de VOLTA) para estimarmos o erro estatístico. Para cada trajetória, o tempo de ligação foi de 3.0×10^5 passos MC, sendo que verificamos que esse tempo de ligação é suficiente para que a dissipação no processo fosse pequena. O erro estimado no processo de AS foi de $\pm 1.0 \times 10^{-3}$ eV/átomo.

Tendo determinado a energia livre para as discordâncias na temperatura de referência de $T=100$ K, cálculos utilizando o RS foram realizados à pressão externa nula cobrindo um intervalo de temperatura de 100 K a 2000 K. Onde, utilizamos um tempo de escalonamento de 5.0×10^5 passos MC e realizamos 5 trajetórias de escalonamento diferentes.

Dessa forma as energias livres de Gibbs absolutas para as Discordâncias (DP, SP e SPmo) foram calculadas em pressão nula sob um intervalo de temperatura de 100 K a 2000 K para o Si e Ge utilizando os potenciais Tersoff e EDIP. Uma vez tendo a função da energia livre de Gibbs com a temperatura ($G(T)$) para as discordâncias, o cálculo da diferença de energia livre entre as reconstruções é direto e a entropia vibracional absoluta (S_{abs}) pode ser determinada a partir da derivada numérica de $G(T)$ com a temperatura de acordo com:

$$S_{abs} = - \left(\frac{\partial G_{abs}}{\partial T} \right) \quad (7.2)$$

7.4 Resultados e discussão

7.4.1 Entalpia a 0 K

Antes de apresentarmos os cálculos da energia livre com a temperatura para as Discordâncias parciais de 90° do Si e Ge, discutiremos sobre as diferenças de entalpia entre as reconstruções SP e DP a 0 K. Por vários anos, diferentes cálculos utilizando os mais diversos métodos foram realizados com o intuito de estudar a energética dos caroços SP e DP em semicondutores homopolares.

Esses resultados mostram que a diferença de energia depende de vários detalhes da simulações, como por exemplo, a maneira de descrever a interação atômica [195,200,203], a escolha entre usar as condições periódicas de contorno ou realizar cálculos utilizando *clusters* [200,202-203], ou ainda o *stress* aplicado ao sistema [201].

Como vimos, a energia total da reconstrução SP depende do sentido da reconstrução nas células computacionais. Nossos resultados para a entalpia de ambas as reconstruções no Si e Ge a 0 K, em comparação com outros resultados na literatura, são mostrados na TAB. 7.2. Os resultados são apresentados em termos da diferença entre a média da energia das reconstruções SP (\bar{E}_{SP}) e a reconstrução DP (E_{DP}), E_{SP-DP} . A diferença de energia entre os caroços da SP para os diferentes sentidos de orientação (ΔE_{SP}) também são apresentados na TAB. 7.2.

Observando a TAB. 7.2, temos que, para o caso do Si, os nossos resultados utilizando o potencial Tersoff estão em concordância com os cálculos obtidos com o potencial Keating e por cálculos de primeiros princípios (LDA) [195], sendo que a reconstrução DP tem uma energia mais baixa que as reconstruções SP, com uma pequena diferença de energia entre elas. A pequena discrepância entre nossos resultados a 0 K com os obtidos por Valladares et al. [204], utilizando o mesmo potencial Tersoff, é devido a diferenças nos cálculos computacionais.

Em seus cálculos, Valladares et al. utilizaram células computacionais com 512 átomos sob condições de NVT constantes, enquanto nossos cálculos foram realizados utilizando células computacionais com 192 átomos e a condições de NPT constantes. Além disso, Valladares et al. utilizaram células com $D=9.4 \text{ \AA}$, ou seja, metade da altura das células que utilizamos, e com condições de quadrupolo em vez de dipolo. Cabe ressaltar

que sob as mesmas condições, reproduzimos os resultados obtidos por Valladares et al. O valor de E_{SP-DP} neste caso é de 32 meV/Å, sendo cerca de 5 vezes o valor convergido obtido para o Tersoff como apresentado na TAB. 7.1. Isso demonstra que, pelo menos a entalpia a 0 K, os resultados deles não estão convergidos no mesmo nível que nossos cálculos.

No caso do potencial EDIP, as reconstruções SP são de menor energia que a DP, independente do sentido da reconstrução da SP. Esses resultados com o EDIP discordam dos obtidos anteriormente, inclusive com nossos resultados para o modelo de Tersoff sob as mesmas condições computacionais.

Tabela 7.2 – Diferenças de entalpia a 0 K entre as reconstruções da discordância parcial de 90° em meV/Å. \bar{E}_{SP} e ΔE_{SP} são respectivamente a média e a diferença entre as entalpias para o mesmo sentido e sentido oposto da reconstrução SP.

	Este Trabalho				
	Tersoff	EDIP	Tersoff ¹	LDA ²	Keating ²
Si					
$\bar{E}_{SP} - E_{DP}$	13	-35	32	69	40
ΔE_{SP}	24	6	24	48	67
Ge					
$\bar{E}_{SP} - E_{DP}$	-8	-	-	58	12
ΔE_{SP}	17	-	-	27	36

¹ Resultados obtidos a partir de células computacionais com 512 átomos[204].

² Resultados obtidos a partir de células computacionais com 192 átomos[195].

Os resultados para o Ge utilizando o potencial de Tersoff também estão em discordância com os cálculos utilizando o LDA e o potencial Keating: sendo a reconstrução SP mais estável que a reconstrução DP. Entretanto, os resultados para o Ge, dependem do sentido da reconstrução da estrutura SP. No caso dos dipolos no caroço da SP tiverem o mesmo sentido, a reconstrução SP é energeticamente favorável. Por outro

lado, caso tenham sentidos opostos então a reconstrução DP será mais favorável. Contudo, a diferença de energia entre as reconstruções SP e DP para o Ge a 0 K são praticamente desprezíveis.

7.4.2 Energia Livre

Retornando a nossa discussão sobre a energia livre de Gibbs em função da temperatura das reconstruções SP e DP, as diferenças das energias livres de Gibbs (ΔG) entre as reconstruções SP e DP são apresentadas respectivamente nas FIG. 7.6, 7.7 e 7.8 para o Si (Tersoff e EDIP) e para o Ge. Também apresentaremos as contribuições entrópicas para a energia livre, o termo $-T\Delta S_{SP-DP}$, para entendermos os efeitos entrópicos na diferença ΔG .

Para estimativas com o Tersoff, as energias livres absolutas variam em unidades de eV/Å de 1.69 (DP), 1.693 (SP), 1.75(SPmo) e 1.72 (média) em 150 K a -12.92 (DP), -12.89 (SP), -12.76(SPmo) e -12.83 (média) em 1500 K. Isso demonstra a pequena diferença de energia entre as reconstruções. No caso do potencial EDIP, os valores das energia livre em unidades de eV/Å variam de 1.73(DP), 1.65(SP), 1.68(SPmo) e 1.67(média) em 150 K a -13.16 (DP), -13.27 (SP), -13.13 (SPmo) e -13.20 (média) em 1500 K. Tais resultados para ambos potenciais refletem o comportamento obtido em T=0 K como mostrado na TAB. 7.2.

Para as entropias absolutas, os valores obtidos com o modelo de Tersoff (em $k_B/\text{Å}$) variam de 58.5 (DP), 58.3 (SP), 57.9 (SPmo) e 58.1(média) em 150 K a 183.0 (DP), 182.0 (SP), 182.4 (SPmo) e 182.2 (média) em 1500 K. Para o EDIP esses valores são da mesma ordem de grandeza, entretanto maiores e variando entre 58.4 (DP), 58.6 (SP), 57.7 (SPmo) e 58.1 (média) em 150 K a 189.5 (DP), 190.2 (SP), 189.2 (SPmo) e 189.7 (média) em 1500 K. Isso reflete a capacidade dos potenciais em descrever as propriedades termodinâmicas do Si, lembrando que as estruturas em questão não foram levadas em conta na parametrização dos potenciais utilizados.

Vamos agora, discutir a diferença de energia livre ΔG entre as reconstruções SP e DP obtida pelo *Reversible Scaling* com o Método Monte Carlo em função da temperatura. Uma primeira questão a ser tratada refere-se ao problema do efeito de tamanho das células e do efeito da interação dipolar elástica nas reconstruções SP. Para isso, realizamos um

teste com a célula de 192 átomos e uma outra célula com quatro vezes o período de rede ao longo da linha das discordâncias (384 átomos). Esse teste foi realizado usando-se apenas o potencial Tersoff e seus resultados apresentados na FIG. 7.6.

Na FIG. 7.6 temos então a diferença de energia livre entre as estruturas SP e DP para as duas configurações de dipolo da SP e para a média entre elas. Note que, enquanto os resultados para ΔG para os cálculos individuais das reconstruções SP distinguem-se apreciavelmente com o tamanho da célula, os resultados para ΔG entre a média SP e a DP são bastante similares. Isso demonstra que as simulações com 192 átomos capturam essência das diferenças entre os modos vibracionais do dois caroços e confirma o cancelamento dos efeitos das interações elásticas que ocorrem quando tomamos a média entre as duas reconstruções SP.

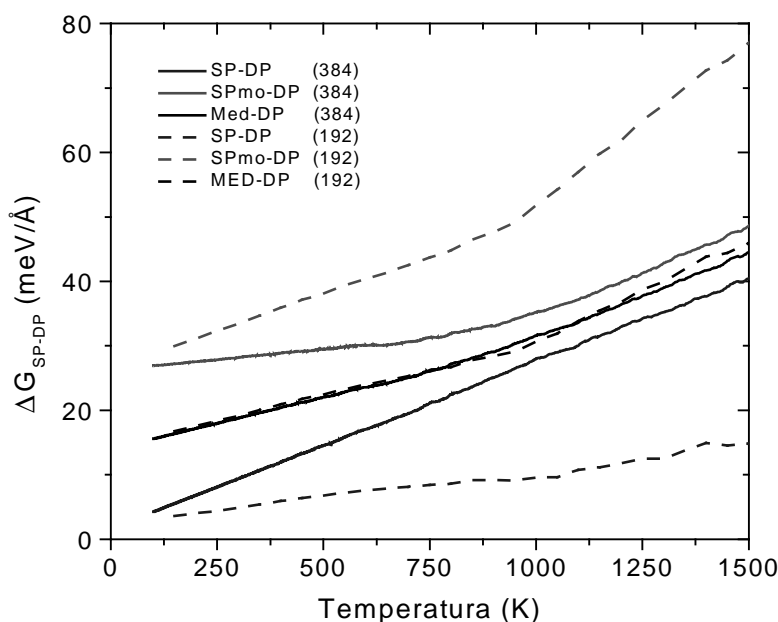


FIGURA 7.6 – Estudo do efeito de tamanho da diferença de energia livre por unidade de comprimento (ΔG), entre as reconstruções SP e DP da discordância parcial de 90° de Si utilizando o potencial Tersoff. São apresentados as diferenças em relação às configurações SP com a mesma orientação (vermelho), orientação oposta (azul) e a média entre as duas configurações (preto). As linhas em tracejado (cheia) representam os cálculos com 192(384) átomos.

Os resultados da diferença de energia livre entre as reconstruções SP e DP (ΔG), obtidas utilizando o RS_MC com o potencial de Tersoff, demonstram que a diferença média ΔG aumenta com a temperatura de 0.017 eV/Å em 150 K até 0.046 eV/Å em 1500 K. Nesse intervalo de temperatura, a reconstrução DP é mais estável que a SP, independente do sentido da reconstrução desta última. O termo entrópico da média $-T\Delta S_{SP-DP}$ também aumenta com a temperatura, sendo que este termo é a contribuição dominante para ΔG no regime de altas temperaturas (ver FIG. 7.7).

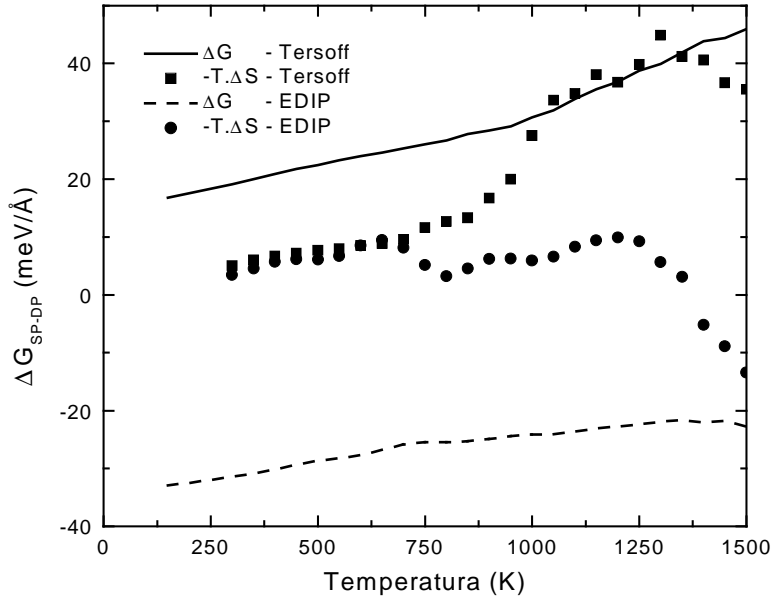


FIGURA 7.7 - Diferença de energia livre absoluta de Gibbs (ΔG) entre as Discordâncias DP e SP de Si com os potenciais Tersoff (a) e EDIP (b).

Para o Si descrito com o potencial EDIP, os resultados via RS_MC mostram que a média da diferença ΔG também aumenta com a temperatura de -0.033 eV/Å em 150 K até -0.018 eV/Å em 1200 K. Note que o sinal da diferença de energia livre é o oposto do obtido via potencial de Tersoff. Isso ocorre porque mesmo a 0 K, a reconstrução SP é mais estável que a DP para o potencial EDIP como vemos na TAB. 7.2. Entretanto, os resultados para o EDIP são sensíveis ao sentido da reconstrução SP. No caso da reconstrução SP ter o mesmo sentido, a diferença ΔG aumenta com a temperatura e em

cerca de 1000 K, a reconstrução DP torna-se mais estável que a SP. Por outro lado, para reconstrução SP com sentido oposto, a diferença ΔG diminui com a temperatura (ver FIG. 7.7). Em relação ao termo entrópico da média, para o EDIP observamos o mesmo comportamento que o potencial Tersoff, ou seja, o aumento com a temperatura.

Para o Ge, nota-se que a diferença ΔG também aumenta com a temperatura (ver FIG.7.8), de $-0.003 \text{ eV}/\text{\AA}$ em 150 K até $0.032 \text{ eV}/\text{\AA}$ em 1200 K. Apesar da diferença da energia interna média em 0 K favorecer a reconstrução SP, os resultados com temperatura finita sugerem que mesmo a temperatura ambiente a reconstrução DP seria mais estável que a SP. No caso do Ge, o sentido da reconstrução das estruturas SP também afeta os resultados da diferença de energia livre. Para o sentido oposto de reconstrução, a energia livre da SP é menor que a DP, enquanto que para o mesmo sentido, a estrutura DP seria mais estável que a SP. Devemos ressaltar que o que tem mais significado físico seria a média de energia entre as reconstruções SP com o mesmo e sentido oposto.

Em relação aos valores absolutos, as energias livres do Ge são sistematicamente menores que as do Si variando (em $\text{eV}/\text{\AA}$) de 1.21 (DP), 1.18 (SP), 1.23 (SPmo) e 1.20 (média) em 150 K a -18.13 (DP), -18.15 (SP), -17.95 (SPmo) e -18.05 (média) em 1500 K. Enquanto que os valores absolutos da entropia são maiores que os obtidos para o Si, variando (em unidades de $k_B/\text{\AA}$) entre 101.54 (DP), 101.39 (SP), 100.76 (SPmo) e 101.01 (média) em 150 K a 221.80 (DP), 222.03 (SP), 220.75 (SPmo) e 221.40 (média) em 1500 K.

Existem pelo menos duas importantes semelhanças entre nossos resultados para o Si e Ge: (i) a diferença de energia livre ΔG aumenta com o aumento da temperatura para ambos os casos (sendo que a razão de crescimento é maior no Ge que no Si); (ii) o termo entrópico leva ao aumento da estabilidade termodinâmica da estrutura DP com respeito a SP, com o aumento da temperatura. Isso é uma indicação que os efeitos anarmônicos são importantes para descrever os efeitos térmicos nas discordâncias para ambas as espécies atômicas.

Neste ponto é interessante compararmos os resultados obtidos pelo RS_MC com os cálculos via aproximação harmônica do Valladares et al.[204]. Esses resultados são apresentados na FIG. 7.9, para o RS_MC usando os potenciais Tersoff (linha cheia) e EDIP (linha tracejada) e a aproximação harmônica com o potencial Tersoff (linha pontilhada).

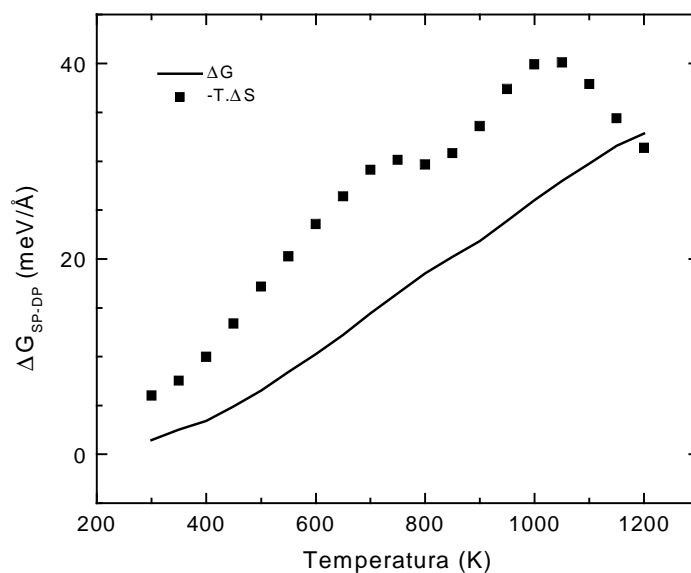


FIGURA 7.8 - Diferença de energia livre absoluta de Gibbs (ΔG) entre as Discordâncias DP e SP de Ge com o potencial EDIP. Os símbolos representam os termos entrópicos de ΔG .

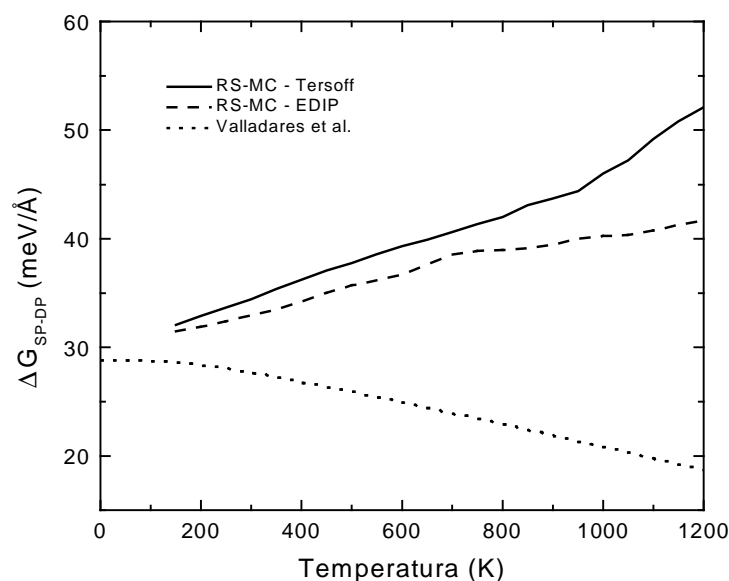


FIGURA 7.9 - Diferença de energia livre absoluta de Gibbs (ΔG) entre as Discordâncias DP e a média SP de Si para o *Reversible Scaling* com Monte Carlo (Tersoff – linha cheia, EDIP–linha tracejada) e o resultado via cálculo harmônico obtido por Valladares et al. [204] (pontilhada). Para comparação, a energia interna em 0 K foi tomada em 0.029 eV/Å.

Para podermos comparar os resultados entre si, as diferenças da média ΔG entre as reconstruções SP e DP obtidas pelo RS_MC utilizando os potenciais Tersoff e EDIP, foram ajustadas de modo a termos a mesma diferença da energia livre em $T=0$ K e pressão externa nula que a obtida pelo cálculo via aproximação harmônica (0.029 eV/Å). Isto significa apenas uma mudança rígida da energia interna a 0 K.

Observando a FIG. 7.9, vemos que os cálculos via RS_MC utilizando os potenciais Tersoff e EDIP têm o mesmo comportamento qualitativo: em ambos, a diferença da média ΔG aumenta com a temperatura. Esse comportamento está em desacordo com os resultados obtidos por Valladares et al. via cálculo harmônico utilizando o potencial de Tersoff, onde a diferença ΔG diminui com o aumento da temperatura.

Tais resultados sugerem que os efeitos de anarmonicidade desempenham um papel importante. Em princípio, nossos resultados com o Tersoff deveriam ser os mesmos que os obtidos por Valladares et al. no regime de baixas temperaturas. No entanto, a comparação entre os resultados nesse regime não pode ser feita diretamente, uma vez que os efeitos quânticos (levados em conta no cálculo do Valladares et al.) tornam-se importantes. Lembrando que a metodologia do RS_MC é toda clássica e não-realística em baixas temperaturas (abaixo de 200 K), mas o RS_MC é bastante conveniente para o regime de altas temperaturas, onde os efeitos anarmônicos tornam-se importantes.

Valladares et al. argumentam em seu trabalho [204] que a ordem de grandeza da diferença de energia livre entre as reconstruções SP e DP seria menor que a energia térmica ($k_B T$) em todo intervalo de temperatura investigado. Isto sugere que em princípio ambas as estruturas SP e DP poderiam ser a reconstrução estável da discordância parcial de 90° no silício.

Nossos resultados indicam que em altas temperaturas a diferença de energia livre entre as estruturas SP e DP é da mesma ordem que a energia térmica. Contudo, considerando que as flutuações térmicas são menores que a própria energia térmica, nossos resultados sugerem que a reconstrução DP seria dominante no regime de altas temperaturas. Em outras palavras, enquanto as flutuações térmicas possam criar defeitos locais como *kinks*, é pouco provável que essas flutuações possam alterar substancialmente as estruturas da DP para SP e vice-versa.

Neste capítulo, discutimos a questão dos elementos de desordem na ordem em uma dimensão. Em particular, abordamos o problema da estrutura do caroço das discordâncias de 90° em semicondutores covalentes. Tal estudo nos mostrou mais um exemplo de como as simulações computacionais podem ajudar nos testes e escolhas entre

possíveis modelos que experimentalmente são difíceis de serem distinguidos. Pudemos também verificar que alguns efeitos como o da anarmonicidade, que em cristais tendem a serem desprezados, tornam-se importantes para o correto tratamento de defeitos extensos.



Capítulo 8

Elementos de desordem na ordem :

Defeitos planares

Plaquetas em diamante

“The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not 'Eureka!' (I found it!) but 'That's funny ...’”

Isaac Asimov

Neste Capítulo, trataremos dos defeitos planares em diamante e discutiremos uma nova proposta de modelo para a estrutura atômica das plaquetas.

8. Elementos de desordem na ordem: defeitos planares no diamante

8.1 Introdução

Seguindo em complexidade no estudo dos elementos de desordem na estrutura ordenada, após explorarmos os defeitos lineares, investigaremos as distorções cristalinas localizadas em torno de um plano (defeitos planares). Neste capítulo, concluiremos, pois, as dimensões propostas de nossos estudos de ordem e desordem: dos elementos de desordem na ordem (defeitos planares) e das metodologias da ciência dos materiais computacional, mediante um estudo inteiramente via cálculos de primeiros princípios.

Para abordarmos os defeitos planares, investigamos o processo de cisalhamento entre duas metades infinitas do cristal perfeito, ao longo de um plano de deslizamento. Esse efeito de cisalhamento, como veremos no decorrer do capítulo, tem repercussões das mais variadas. Em particular, tem consequência direta no estudo das discordâncias [79,205-207]. Uma vez que a energia de uma falha de empilhamento instável (defeito planar) pode ser considerada como uma medida da resistência à nucleação de discordâncias em fissuras agudas [205-206]. Repercutindo, pois, no entendimento dos processos relacionados às transições dúctil-quebradiço que ocorrem em alguns materiais [208-209].

Um segundo aspecto, ainda mais excitante, é a possibilidade de explicar a questão das estruturas atômicas das plaquetas (defeitos planares que ocorrem nos planos 100 do diamante), um dos mais antigos problemas da Física dos Diamantes, em aberto há mais de 50 anos [210-214].

Antes de tudo, devemos esclarecer o que consideramos como cisalhamento. Esse termo vem do latim *cisacula* ou instrumento para cortar; consiste, no processo em que partes contíguas de um corpo deslizam uma em relação à outra, em direção paralela ao plano de contato entre as mesmas [215]. Aqui, tal processo é entendido como o deslizamento entre duas metades infinitas do cristal perfeito.

Para melhor compreendermos o processo de cisalhamento, tomaremos como exemplo, o caso de uma rede bidimensional simples [79]. Começaremos com a rede perfeita tal como apresentada na FIG. 8.1a, com parâmetro de rede igual a a_0 . Agora,

dividimos essa rede em duas metades, separadas pela linha tracejada. Essa mesma linha denota o nosso plano de deslizamento. Definimos o parâmetro δ como a distância relativa em que uma metade da rede se desloca em relação à outra. Nesse caso, o deslocamento relativo é $\delta = 0$, uma vez que temos a rede perfeita. Iniciaremos então o processo de cisalhamento através do deslocamento rígido de uma das metades da rede por $\delta = a_0/2$ (FIG. 8.1b). Ao continuarmos o processo de deslocamento, chegaremos a $\delta = a_0$, recaindo novamente em nossa estrutura perfeita (FIG. 8.1c). Podemos observar as variações de energia durante o processo de cisalhamento mediante a criação do perfil de excesso de energia (γ) por área em função do deslocamento relativo (δ). Esse perfil é esquematizado na FIG. 8.1d. Note que em $\delta = 0$ e $\delta = a_0$, o valor de γ é nulo, uma vez que estamos na configuração cristalina perfeita. Enquanto que, para $\delta = a_0/2$, esse perfil de energia tem seu valor máximo ($\gamma_{\text{instável}}$). Tendo apresentado esse processo em uma estrutura mais simples, agora o descreveremos para o carbono na estrutura do diamante.

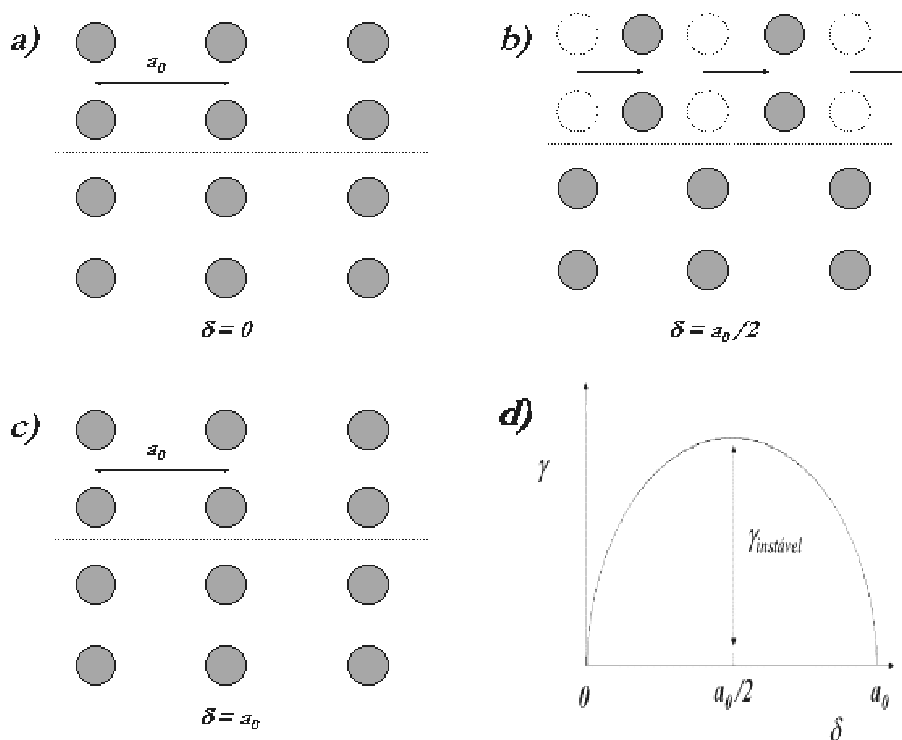


FIGURA 8.1 – Processo de cisalhamento para uma rede bidimensional. (a), (b) e (c) possíveis configurações com o cisalhamento. Em (d), esquema qualitativo da energia por unidade de área com o deslocamento relativo δ (ver texto).

Mas antes devemos ainda precisar um segundo ponto: as falhas de empilhamento. Consideraremos a estrutura do diamante. Essa estrutura possui um modo de empilhamento, tomado como uma seqüência de planos sucessivos. Por exemplo, na Fig. 7.1 ilustramos essa seqüência como ABC, onde associamos os rótulos {A,B e C} para cada bicamada atômica [9,190]. Uma falha de empilhamento ocorre justamente quando esta seqüência ABCABC... é quebrada pela remoção ou inserção de um par de planos atômicos, como podemos verificar na FIG. 8.2.

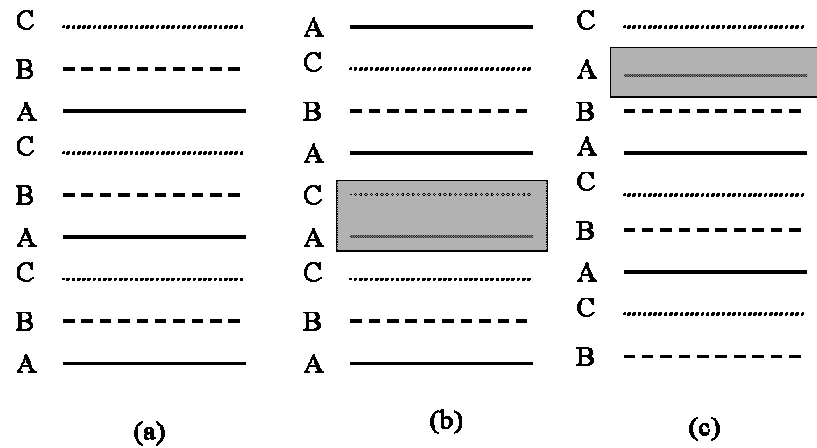


FIGURA 8.2 – Esquema de falhas de empilhamento. Em (a) estrutura perfeita, (b) remoção e (c) inserção de um plano.

Ambos os conceitos discutidos, cisalhamento e falha de empilhamento, podem ser conectados ao que denominamos superfície de energia da falha de empilhamento generalizada (FEG) [205-207,216-217]. Essa superfície descreve o excesso de energia (em relação à estrutura perfeita) por unidade de área, de um deslocamento relativo $\vec{\delta}$ das duas metades infinitas do cristal sobre o plano de deslizamento. Sendo, portanto, uma generalização no plano do perfil de energia que apresentamos na FIG. 8.1d.

A análise dessa superfície traz algumas informações cruciais ao entendimento das transições dúctil-quebradiço nos materiais [206,207,216,217]. Em particular, os extremos dessa superfície representam configurações da falha de empilhamento instável (FEI) com energia $\gamma_{\text{instável}}$ [79,205-207]. Como por exemplo, visto na configuração em FIG. 8.1b. Sendo essa energia considerada uma medida à nucleação de discordâncias em fissuras agudas.

No caso dos semicondutores, o estudo do cisalhamento e das superfícies de energia das falhas de empilhamento já havia sido abordado por Kaxiras e Duesbery [217] e Juan e Kaxiras[206]do ponto de vista de cálculos de primeiros princípios. De Koning et al. [207] realizaram estudos similares utilizando potenciais empíricos analisando os efeitos de temperatura e pressão sob essas superfícies de energia. Tais estudos foram feitos para o Si. Aqui, faremos uma investigação de algumas dessas configurações de falha de empilhamento para o carbono na estrutura do diamante. Vista a possibilidade de o carbono realizar ligações do tipo sp^2 , os perfis energéticos das FEG's poderiam ser bastante distintos daquelas observadas para o Si.

Utilizando cálculos de primeiros princípios, simulamos o processo de cisalhamento nos conjuntos *glide* e *shuffle* na família de planos $\{111\}$, bem como para a família de planos $\{100\}$. Na FIG. 8.3 apresentamos as estruturas atômicas (vistas na projeção do plano (110)) envolvidas no processo de cisalhamento de uma metade do cristal do diamante no conjunto *glide* do plano (111) movida rigidamente em relação à outra metade ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$.

FIGURA 8.3 – Estruturas atômicas envolvendo o processo de cisalhamento no plano (111) ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. Em (a) a estrutura perfeita, (b) a falha de empilhamento instável, (c) a falha de empilhamento estável. As configurações (d), (e) e (f) são geometrias intermediárias. Extraído de Juan e Kaxiras em Phil. Mag A **74**, 1367 (1996).

Note que, para o plano (111), os cortes podem ser feitos tanto no conjunto *glide* (G) quanto no conjunto *shuffle* (S) [79,206]. Pelo alto custo computacional, nos restringiremos a explorar apenas os perfis de energia do conjunto *glide* e *shuffle* do plano (111) devido ao cisalhamento ao longo das direções $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e $\langle 10\bar{1} \rangle$ e no plano (100) nas direções $\langle 011 \rangle$ e $\langle 0\bar{1}1 \rangle$.

A motivação por esses planos vêm de resultados prévios obtidos no estudo das discordâncias SP e DP com o carbono. Essas estruturas não eram estáveis com a temperatura, recaindo em defeitos planares. A escolha também se justifica, uma vez que esses são planos de baixos índices nesse sistema cristalino, com alto empacotamento de átomos no plano, mas com relativo espaçamento entre planos. Também como sugerido por Juan e Kaxiras [206], esses planos são candidatos ideais para serem expostos à clivagem e as discordâncias associadas a esses planos têm vetores de Burgers pequenos comparados a outros planos.

8.2 Metodologia

O estudo dos defeitos planares foi realizado a partir de cálculos de primeiros princípios utilizando o método SIESTA[14]. Como funcional de troca e correlação usou-se a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) do tipo PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof)[31]. Utilizamos as bases DZ e DZP previamente otimizadas para o Carbono [38]. Pseudopotenciais com conservação da norma do tipo Troullier-Martins foram utilizados para remover os elétrons do caroço nos cálculos [32].

Para as simulações no plano (111), utilizaram-se células com 192 átomos de carbono, enquanto que no plano (100) utilizamos 216 átomos. Desse modo, 12 camadas foram incluídas de maneira que os defeitos estavam relativamente longe de suas imagens devido às condições periódicas de contorno. Apesar da possibilidade de escolhermos células menores na direção do plano do defeito, as células utilizadas são tais que permitem estudos futuros, envolvendo defeitos como vacâncias e/ou impurezas.

Os resultados que serão apresentados correspondem à amostragem no ponto Γ . Testes de convergência foram realizados com mais pontos k 's (quatro pontos) e

observamos apenas pequenas variações nas energias ($\sim 4\%$), não alterando significativamente os perfis de energia das falhas de empilhamento.

Vejamos agora, como simulamos o processo de cisalhamento e exploramos os perfis de energia das configurações de falha de empilhamento. Para realizarmos as simulações devemos escolher apropriadamente as posições atômicas de modo a reproduzir as configurações desejadas. Para isso, utilizamos a técnica tal como proposta por de Koning em [79]. Essa técnica consiste em utilizar as próprias condições de contorno do problema para gerar as configurações das falhas de empilhamento. Para isso, devemos fazer uma escolha conveniente das Condições Periódicas de Contorno (CPC) para cada situação.

Com intuito de clarificarmos essa técnica, iremos discutir o caso de uma configuração particular referente ao plano *glide* (111) ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. As demais configurações poderão ser obtidas utilizando suas condições geométricas apropriadas.

Vamos tratar inicialmente de como gerar o cristal perfeito a partir das CPC utilizando uma célula básica. Na FIG. 8.4 apresentamos a projeção dessa célula no plano $(10\bar{1})$. Essa célula contém 12 átomos em 6 planos (111) e é formada por arestas nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e $\langle 10\bar{1} \rangle$. No caso do cristal, os vetores das CPC apontam nessas direções. Na FIG. 8.4 apenas as projeções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ estão apresentadas, sendo que a direção $\langle 10\bar{1} \rangle$ é perpendicular ao plano da folha. Com esses vetores, as imagens dos átomos são geradas (círculos abertos). Por exemplo, 1-a é a imagem do átomo 1 na direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e 1-b a imagem na direção $\langle 111 \rangle$. Da mesma forma, a imagem 1-c é criada a partir da combinação das CPC nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. A estrutura perfeita do diamante é criada aplicando-se as CPC para todos os átomos da célula básica.

Para criarmos uma configuração de falha de empilhamento, acrescenta-se por exemplo ao vetor de deslocamento na direção $\langle 111 \rangle$ uma componente $\frac{1}{12}\sqrt{6}a_0$ ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. Assim as imagens dos átomos acima do plano de deslizamento (ver FIG. 8.4) são deslocadas de $\frac{1}{12}\sqrt{6}a_0$ ao longo dessa direção [79].

Por conseguinte, o plano formado pelas imagens 1-b, 2-a e 1-c está deslocado de $\frac{1}{12}\sqrt{6}a_0$ do plano formado pelos átomos 1, 2 e 1-a. Com isso, apenas variando a componente relativa à direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ no vetor de deslocamento na direção $\langle 111 \rangle$ podemos criar uma seqüência de falhas de empilhamento e determinar seu perfil de energia ao longo da direção desejada. O mesmo processo foi adotado para gerar as demais configurações nos outros planos e direções.

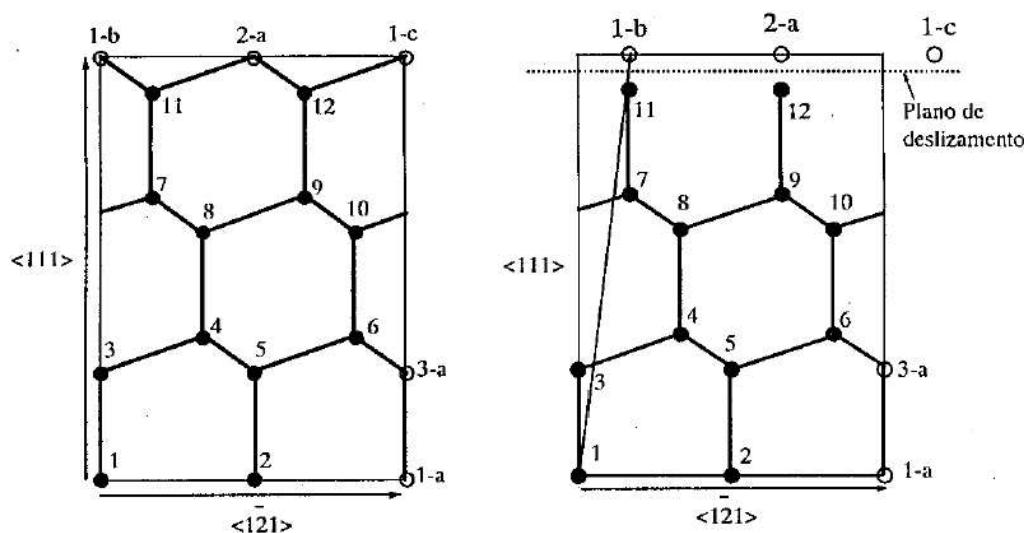


FIGURA 8.4 – Exemplo da aplicação das Condições Periódicas na formação das falhas de empilhamento. À esquerda, a estrutura perfeita. À direita, a criação da FEI no conjunto *glide*. Projeção no plano $(10\bar{1})$. Extraída de de Koning na referência [79].

Os perfis de energia das FEG's não-relaxados são obtidos simplesmente movendo rigidamente uma metade do cristal em relação à outra para diversos valores de δ e calculando-se a energia de cada configuração. Para relaxarmos a estrutura, utilizamos o método SIESTA com o *Conjugate Gradient*. As estruturas eram consideradas completamente relaxadas quando as forças eram menores do que 0.01 eV/Å. Durante o processo de cisalhamento apenas as posições perpendiculares ao plano de corte eram permitidas relaxar. Desta forma, o sistema era confinado às configurações que em princípio são instáveis.

8.3 Resultados

Até o momento, descrevemos os conceitos de cisalhamento e falhas de empilhamento, bem como a metodologia utilizada para simularmos esses processos. Vamos agora, apresentar os resultados obtidos em nossa investigação.

Começaremos pelas propriedades dos planos de deslizamento $\{111\}$. Conforme já comentamos, o processo de cisalhamento para essa família de planos pode ser dado em dois conjuntos distintos: *glide* e *shuffle*. No primeiro, à distância interplanar é de um terço do comprimento de ligação, quebrando-se três ligações por átomo durante o processo de cisalhamento. No caso do *shuffle*, apenas uma ligação por átomo é quebrada e a distância interplanar é do tamanho do comprimento de ligação covalente [206].

No caso do conjunto *glide*, nas FIG. 8.5 e 8.6 apresentamos o perfil de energia ao longo das direções $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e $\langle 10\bar{1} \rangle$, respectivamente. A falha de empilhamento instável (FEI) ocorre ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ em $\frac{1}{12}[1\bar{2}1]a_0$ [79,206]. Apenas no caso do perfil de energia ao longo dessa direção é que realizamos a relaxação atômica. Podemos observar três pontos importantes.

O primeiro é relativo a FEI, onde encontramos o valor de 5.79 J/m^2 (não relaxada) e 4.74 J/m^2 (relaxada). Essa configuração é justamente a configuração (b) da FIG. 8.3. Sua representação em três dimensões é apresentada na FIG. 8.7. O segundo ponto é a falha de empilhamento estável (ver FIG. 8.3c), onde encontramos o valor de γ em 0.279 J/m^2 . Esse valor está em excelente concordância com dados experimentais obtidos nas referências [218-219] ($0.285 \pm 0.040 \text{ J/m}^2$).

Entretanto, o ponto mais interessante é o tipo de perfil que obtivemos para o diamante. Diferentemente do Si, o perfil da energia por área ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ indica um mínimo local na condição de FEI. Tal defeito planar é apresentado na FIG. 8.7. Esse mínimo é bastante raso e sua barreira de energia relativamente pequena. A condição especial ocorre justamente pela possibilidade do Carbono realizar ligações do tipo sp^2 , transformando essa configuração que é instável para o Si em metaestável para o diamante.

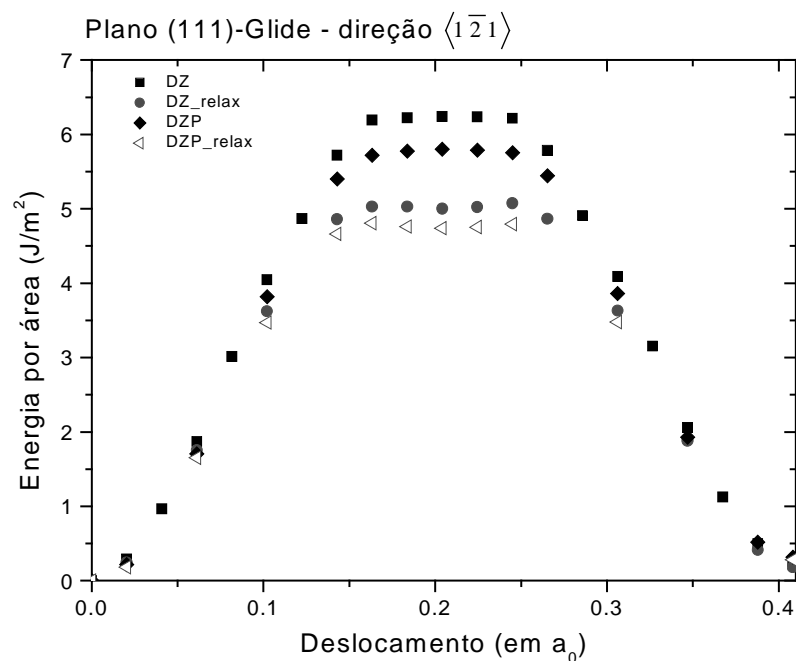


FIGURA 8.5 – Perfil da energia da falha de empilhamento para o diamante no corte do plano (111)-*glide* ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ em função do deslocamento.

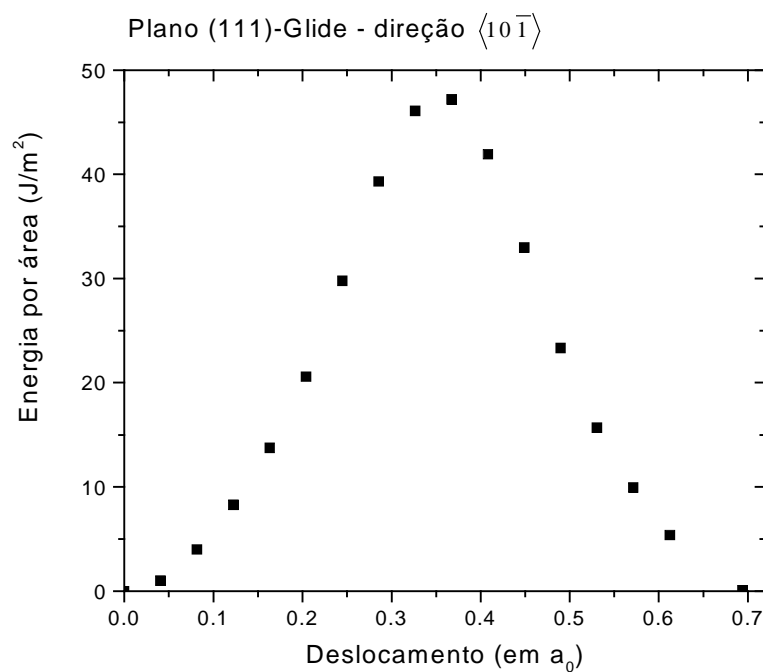


FIGURA 8.6 – Perfil da energia da falha de empilhamento para o diamante no corte do plano (111)-*glide* ao longo da direção $\langle 10\bar{1} \rangle$ em função do deslocamento após a relaxação atômica.

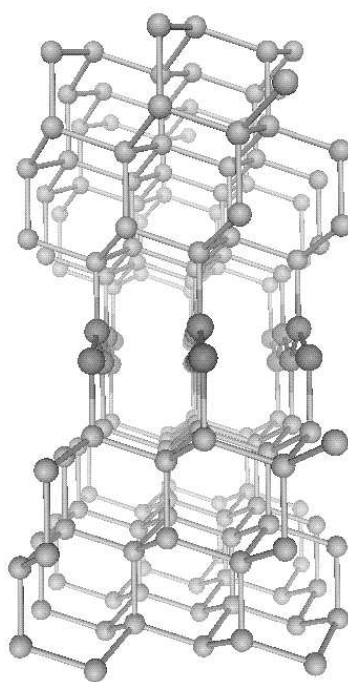


FIGURA 8.7 – Estrutura do defeito planar devido à falha de empilhamento instável no Carbono no plano (111) -*glide* ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$.

No conjunto *shuffle*, os perfis de energias ao longo das direções $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e $\langle 10\bar{1} \rangle$ são respectivamente apresentadas nas FIG. 8.8 e 8.9. Aqui, novamente as relaxações foram realizadas apenas ao longo da direção $\langle 10\bar{1} \rangle$, que contém a FEI na posição $\frac{1}{4}[10\bar{1}]$. Note que, nesse caso, a distância interplanar perpendicular ao plano de corte é maior que no conjunto *glide*. Isso se reflete em valores de energias maiores em ambos os perfis. Para a configuração de FEI obtivemos os valores de $\gamma_{\text{instável}}$ em 11.90 J/m^2 para a estrutura não relaxada e de 9.66 J/m^2 ao realizarmos a relaxação atômica.

Os resultados para o plano (100) nas direções $\langle 011 \rangle$ e $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ são apresentados na FIG. 8.10. Podemos observar que os efeitos da relaxação atômica são bastante pronunciados nesse plano. Em particular, para a direção $\langle 0\bar{1}1 \rangle$, onde as energias variam de 38 J/m^2 para 3.86 J/m^2 com a relaxação atômica. Ou seja, uma variação de uma ordem de grandeza.

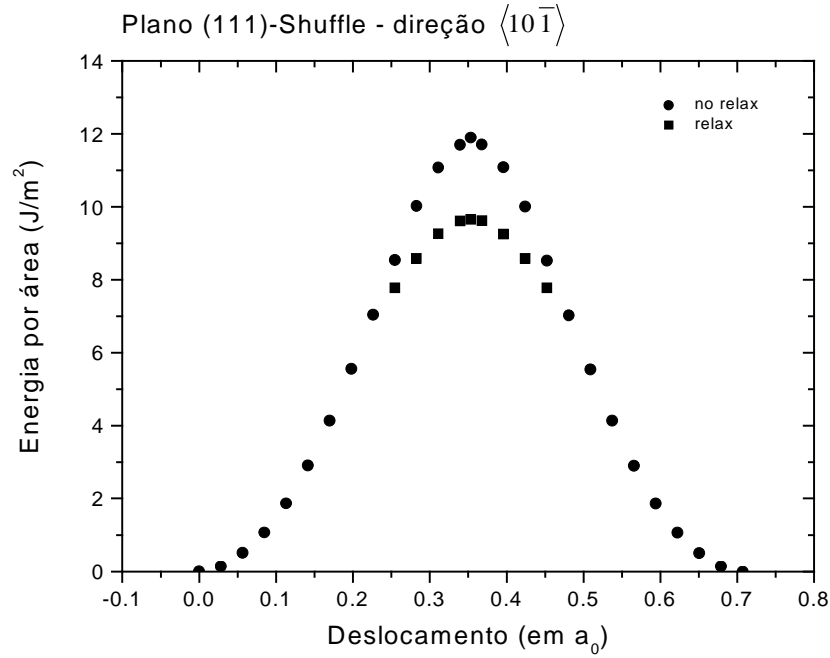


FIGURA 8.8 – Perfil da energia da falha de empilhamento para o diamante no corte do plano (111)-*shuffle* ao longo da direção $\langle 10\bar{1} \rangle$ em função do deslocamento.

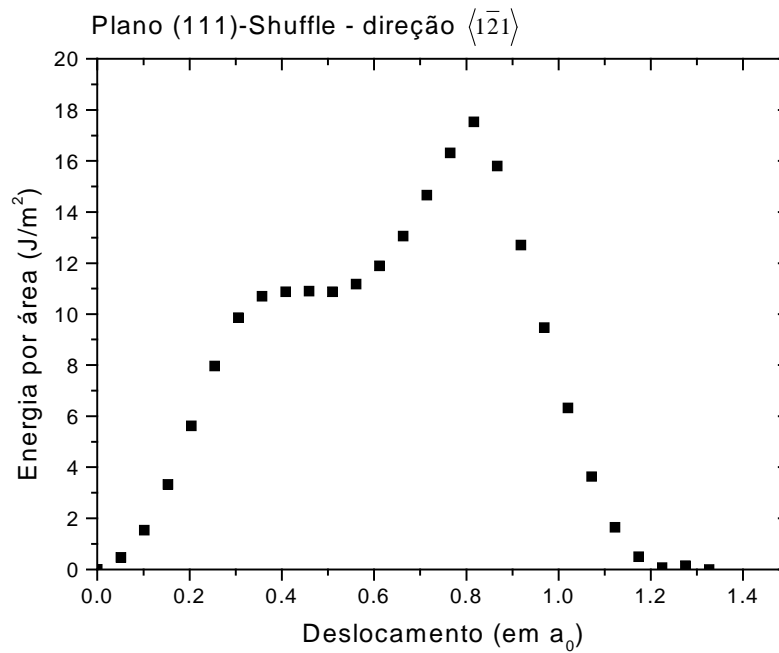


FIGURA 8.9 – Perfil da energia da falha de empilhamento para o diamante no corte do plano (111)-*shuffle* ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ em função do deslocamento.

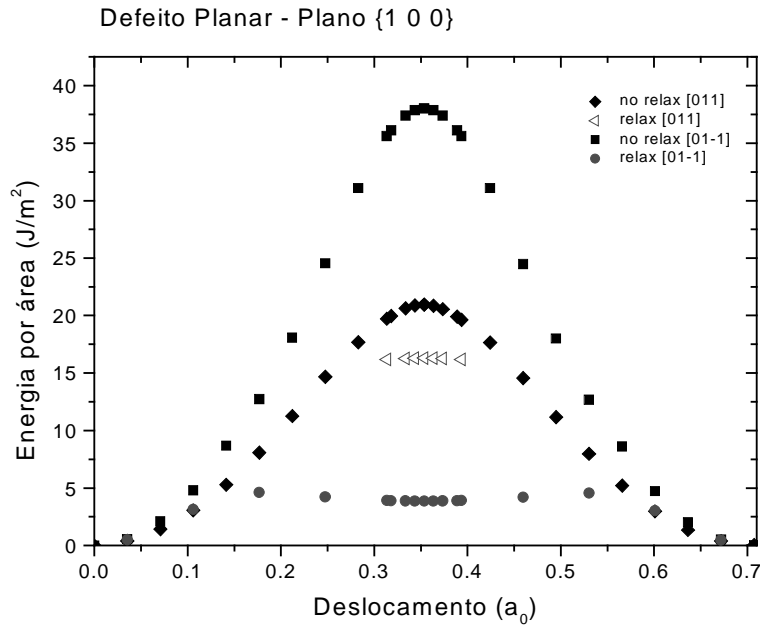


FIGURA 8.10 – Perfil da energia da falha de empilhamento para o diamante no corte do plano 100 ao longo das direções $\langle 011 \rangle$ e $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ em função do deslocamento.

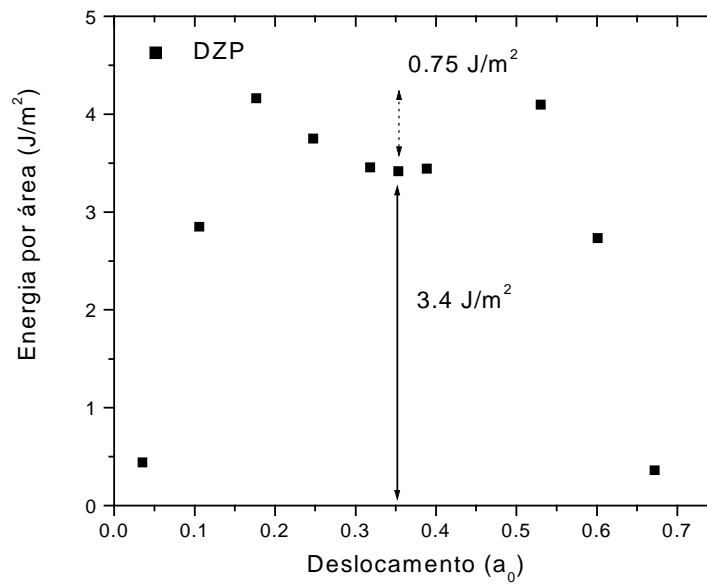


FIGURA 8.11 – Detalhe do perfil da energia da falha de empilhamento para o Carbono no corte do plano 100 ao longo da direção $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ em função do deslocamento. Apresentando o mínimo local para a falha de empilhamento “instável”.

Um ponto bastante interessante é em relação ao perfil de energia observado no plano (100) ao longo da direção $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ (ver FIG. 8.11). Aqui novamente, os resultados para o carbono mostraram-se bastante distintos daqueles já observados para o Si. Com a relaxação, a configuração da FEI torna-se um mínimo local estável com $\gamma_{instável} = 3.4 \text{ J/m}^2$ e uma barreira de 0.75 J/m^2 . Na próxima seção, faremos uma discussão mais aprofundada dessa configuração de mínimo local.

Finalmente, gostaríamos de discutir sobre as energia das falhas de empilhamento instáveis ($\gamma_{instável}$) obtidas para os conjuntos *glide* e *shuffle* do plano (111) e para o plano (100) do diamante. Os resultados (ver TAB. 8.1) sugerem que o carbono apresenta um comportamento completamente distinto daquele obtido para o Si. Juan e Kaxiras [206] obtiveram que no caso do Si, o $\gamma_{instável}$ do plano (100) é o de maior valor (2.97 J/m^2), enquanto o do (111)-*shuffle* o de menor (1.84 J/m^2). O que observamos foi justamente o inverso para o caso do diamante, onde a FEI do (100) [(111)-*shuffle*] era a de menor [maior] valor. Esses efeitos podem basicamente ser explicados pela natureza das ligações do Carbono. Podemos observar um certo tipo de grafitização que ocorre para algumas das configurações de falha de empilhamento.

Tabela 8.1 – As energias das falhas de empilhamento instável (FEI) ($\gamma_{instável}$) obtidas para os conjuntos *glide* e *shuffle* do plano (111) e para o plano (100) do diamante. São indicadas as posições dos deslocamentos relativos onde as FEI's ocorrem e as energias por unidade de área (J/m^2). Os resultados apresentados foram obtidos utilizando a base DZ no cálculo com o SIESTA. Em parênteses, os resultados com a base DZP.

Plano	Localização	$\gamma_{instável}$ sem relaxação (J/m^2)	$\gamma_{instável}$ com relaxação (J/m^2)
(111) - <i>shuffle</i>	$\frac{1}{4}[10\bar{1}]$	11.90	9.66
(111) - <i>glide</i>	$\frac{1}{12}[\bar{1}2\bar{1}]$	6.24 (5.79)	5.00 (4.74)
(100)	$\frac{1}{4}[01\bar{1}]$	38.01 (36.73)	3.86 (3.41)

8.4 Plaquetas em diamante

Plaquetas são defeitos planares que ocorrem nos planos $\{001\}$ em diamantes do tipo¹ 1aA/B ou 1aB. Esses defeitos foram inicialmente observados a partir de medidas de Raios X [221]. As medidas em algumas amostras apresentavam picos anômalos correspondentes às reflexões $\{00h\}$, $\{001\}$, $\{002\}$, ...,etc. Reflexões não permitidas pela rede do diamante.

Esses defeitos têm largura uniforme em torno de um parâmetro de rede (a_0) e comprimentos variando entre dezenas de nm a poucos μm ($10 - 10000 a_0$) [222-223]. A estrutura atômica das plaquetas é um dos mais antigos problemas na Física dos diamantes. Em aberto há mais de 50 anos. Diversos modelos já foram propostos e sistemáticos estudos experimentais realizados. Entretanto, nenhum dos modelos satisfaz a todos os pré-requisitos inerentes às plaquetas.

A partir do nosso estudo do cisalhamento nos planos $\{100\}$ no diamante, deparamo-nos com uma estrutura que até o momento satisfaz a todos os testes e requisitos necessários à plaqueta no diamante. Nesta seção, enumeraremos as características experimentais das plaquetas e faremos um resumo dos diversos modelos disponíveis para esses defeitos. Em seguida, descreveremos, caracterizaremos e discutiremos a proposta de um novo modelo.

8.4.1 Propriedades Físicas das Plaquetas

Por muitos anos, estudos experimentais sistemáticos foram realizados sobre as plaquetas em diamante. Desse modo, podemos enumerar algumas das características físicas, particulares a esses defeitos extensos:

1. Plaquetas ocorrem apenas em diamantes tipo 1a, ou seja, que contém Nitrogênio;

¹ Os diamantes naturais podem ser classificados como tipo 1 (que contém impurezas de Nitrogênio) ou tipo 2 (que não contém N). O tipo 1 pode subdividir-se em 1a (onde os átomos de N localizam-se em sítios não paramagnéticos) ou 1b (onde os átomos de N são substitucionais – paramagnético). Os tipos 1a podem novamente subdividir-se em 1aA e 1aB, de acordo com o espectro de absorção. No primeiro, o pico maior está em $7.8 \mu\text{m}$, enquanto que o segundo em $8.5 \mu\text{m}$.

2. A plaqueta leva a um deslocamento da rede de cerca de 0.33 a 0.40 a_0 na direção $\langle 001 \rangle$. Medidas obtidas a partir de observações em microscópios eletrônicos; [212,213,224-226]
3. Existe uma correlação entre as anomalias nos Raios-X devido às plaquetas com absorções no infravermelho em 1358 e/ou 1373 cm^{-1} . Picos estes, conhecidos como picos B' . Outros picos em 1426, 1520 e 1540 cm^{-1} também são considerados devidos às plaquetas; [210,227-231]
4. Algumas observações experimentais indicam que, apesar do N ser a única impureza presente em quantidade suficiente para formar o volume observado nas plaquetas, ele não necessariamente está presente na estrutura atômica das plaquetas. Podendo, no entanto, participar no processo de produção ou até mesmo ser incorporado às plaquetas; [210-213]
5. Estudos de Microscopia Eletrônica de Tunelamento com as plaquetas nos planos $\{001\}$, demonstram uma assimetria entre as direções $\langle 001 \rangle$ e $\langle 00\bar{1} \rangle$; [232-233]
6. Em relação às propriedades óticas, as plaquetas dão origem a estados profundos no *gap* e têm bandas de luminescência larga centrada em 1.25 eV, prejudicando assim as propriedades óticas do diamante natural. [234-235]

Vamos agora analisar esses resultados em perspectiva com os modelos já propostos à estrutura das plaquetas. Realizando um histórico do estudo das plaquetas, vemos o quanto interessante é o processo e a metodologia científico. Passo a passo, hipóteses foram surgindo, refutadas e/ou melhoradas de acordo com o aparecimento de novos resultados experimentais.

As plaquetas foram inicialmente associadas a uma agregação de impurezas em um plano no diamante. Frank em 1956 [220] considerou que essas impurezas eram o Silício. Análises posteriores mostraram que o Si era uma impureza pouco comum no diamante natural, descartando-se então que ele fizesse parte da estrutura desse defeito extenso.

Outros estudos, no entanto, revelaram que o Nitrogênio era a impureza mais abundante no diamante, inclusive que as plaquetas ocorriam apenas em amostras que

continham N [223]. Desse modo, o Nitrogênio passou ao exercer o papel de impureza responsável pela constituição das plaquetas.

Em um trabalho seminal, Sobolev, Lisoivan e Lenskaya em 1967 lançaram dúvidas se de fato o N teria alguma participação na estrutura da plaqueta. Eles mostraram que não havia correlação entre a concentração de N nas amostras com o pico no infravermelho associado às plaquetas [237].

O N sai de cena, quando Evans em 1973 propôs um modelo baseado em Carbono, levantando a hipótese que as plaquetas na verdade eram planos de interstícios de Carbono. Essa hipótese (em relação aos átomos que constituiriam a plaqueta) foi confirmada por uma análise mais profunda realizada em plaquetas gigantes por Woods em 1976 [222].

Desde então, a idéia do plano intersticial firmou-se na literatura como o modelo padrão das plaquetas. O problema consistia em encontrar qual a estrutura atômica desses defeitos e qual seria o papel do N, se é que existe algum. Com isso, diversos modelos têm sido propostos, mas todos baseados na idéia do interstício (ver FIG. 8.12).

Com o advento da microscopia eletrônica de alta resolução, vários trabalhos foram realizados para inferir a estrutura atômica das plaquetas. Interessante citar alguns desses modelos:

- a) Modelo de Lang, com as plaquetas formadas por duas camadas de planos atômicos de N, uma substituindo um plano atômico de Carbono e a outra, participando com um plano de interstício. [224]
- b) Lang relaxado, a mesma configuração do modelo de Lang, mas tendo o tamanho das ligações de N alteradas para gerar um espaçamento interplanar correto. [225]
- c) Modelo de Humble e Humble C-N, segue a mesma linha do Lang, onde os planos de N são substituídos por átomos de Carbono. No caso do Humble C-N, um dos planos é de N e o outro de C. [226]
- d) Modelo Zig-Zag, pares de ligações N-N são repetidas em ziguezague ao longo da direção [011]. [239]

Entretanto, todos os modelos não satisfazem completamente as propriedades físicas das plaquetas em diamante.

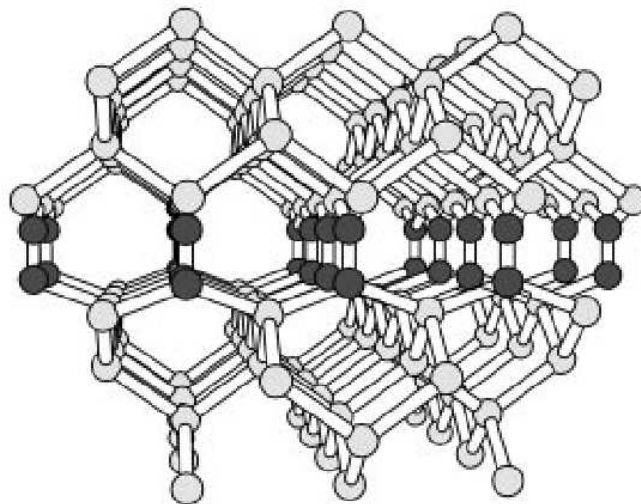


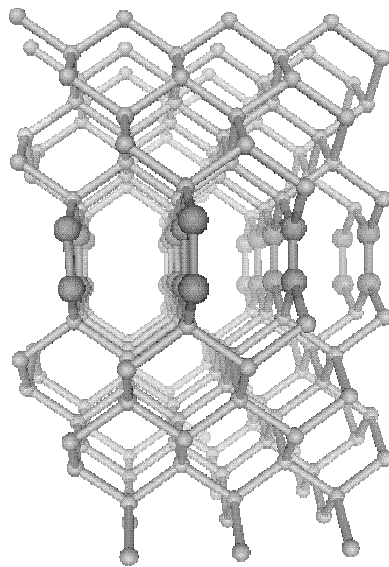
FIGURA 8.12 – Modelo de agregação dos interstícios. Extraído da referência [210].

8.4.2 Novo modelo

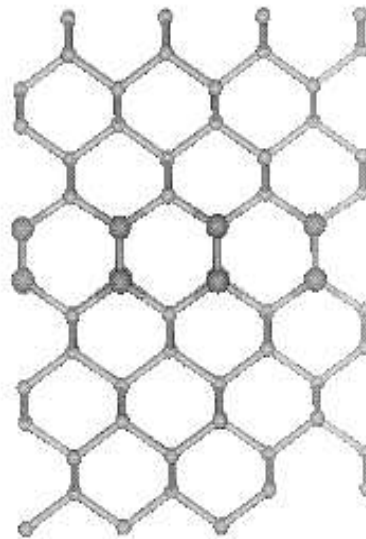
Passemos agora à descrição de um novo modelo para as plaquetas de diamante. A estrutura do modelo foi obtida a partir do cisalhamento nos planos (100) na direção $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ com um deslocamento relativo de $\delta = \frac{1}{4}[011]$. Conforme discutimos na seção 8.3, após a relaxação atômica, essa falha instável torna-se, na verdade, metaestável. Sendo um mínimo local no perfil de energia para a falha de empilhamento ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. Esse mínimo é de 3.41 J/m^2 e está em uma barreira de 0.75 J/m^2 (ver FIG. 8.11).

Começaremos por uma descrição da geometria desse novo modelo. Na FIG. 8.13 apresentamos as visões tridimensionais do modelo vistas em relação às direções $\langle 011 \rangle$ e $\langle 0\bar{1}1 \rangle$. Os átomos marcados em azul são aqueles que constituem o defeito planar. Note que esses átomos da interface são átomos tricoordenados, enquanto que os demais mantêm suas características de átomos de bulk da estrutura do diamante. A distância entre os “pilares” perpendiculares ao plano do defeito é de 2.57 \AA .

Dessa forma, podemos visualmente demonstrar, na FIG. 8.13, a inequivalência entre as direções $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ e $\langle 011 \rangle$, satisfazendo, portanto, às observações experimentais da assimetria entre essas direções. Observe também uma certa semelhança entre esse modelo e os modelos propostos via interstícios, que podem ser vistos na FIG. 8.12.



(a)



(b)

FIGURA 8.13 – Visões da estrutura da falha de empilhamento “instável” no diamante na família de planos (100) ao longo da direção $\langle 0\bar{1}1 \rangle$. Átomos de Carbono em Azul, são os que participam da estrutura. Em (a) a visão da direção $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ e em (b) da direção $\langle 011 \rangle$. Note a assimetria entre essas direções.

Vamos analisar em detalhe a estrutura geométrica interna desse novo modelo. Na FIG. 8.14, apresentamos o que seria a unidade básica do modelo. Observe que a estrutura apresenta um anel de 6 átomos perpendicular ao plano do defeito planar. Os ângulos entre as ligações nessa configuração são de 122° e 116° demonstrando um caráter do tipo sp^2 das ligações dos átomos no defeito. Os comprimentos de ligação entre os átomos imediatamente abaixo e acima dos átomos da interface do defeito têm as ligações comprimidas de 1.57 \AA (observada no cristal) para cerca de 1.52 \AA . O detalhe mais importante é a distância entre os átomos na interface que tem um valor de 1.35 \AA . Esse valor é menor daquele observado para a grafite (1.42 \AA).

O valor de 1.35 \AA corresponde a um deslocamento de $0.38 a_0$, valor também observado experimentalmente. Desse modo, vê-se que o novo modelo satisfaz a mais uma das propriedades das plaquetas em diamante.

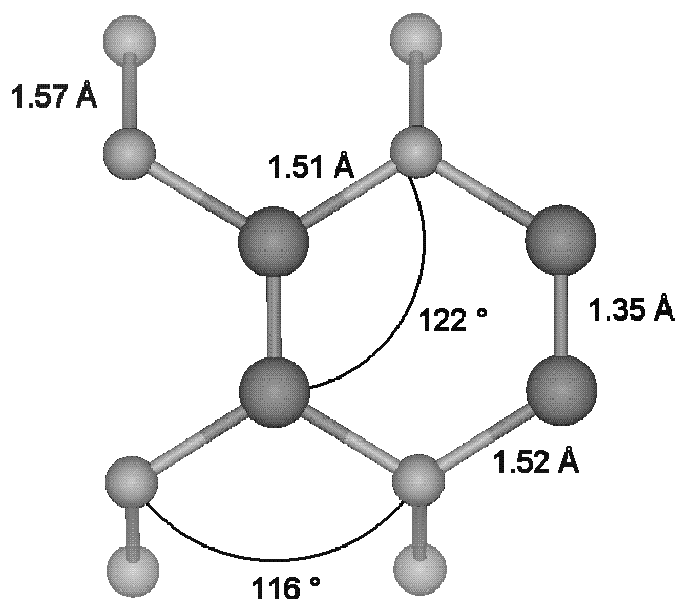


FIGURA 8.14 – Geometria da estrutura candidata a plaqueta de diamante. Átomos de Carbono em Azul, são os que participam da estrutura da plaqueta.

Já avaliamos o aspecto geométrico do novo modelo, iremos agora verificar suas propriedades vibracionais e eletrônicas. Para as propriedades vibracionais, realizamos o cálculo da matriz dinâmica tal como descrevemos na seção 3.2.2 com o SIESTA.

A densidade vibracional de fônons é apresentada na FIG. 8.15. A característica marcante é a presença do pico B' em 1373 cm^{-1} , frequência fundamental das plaquetas, servindo inclusive, para sua identificação experimental. Nosso modelo, além de descrever corretamente esse pico, apresenta outro em torno de 1450 cm^{-1} que também pode ser associado a esses defeitos extensos.

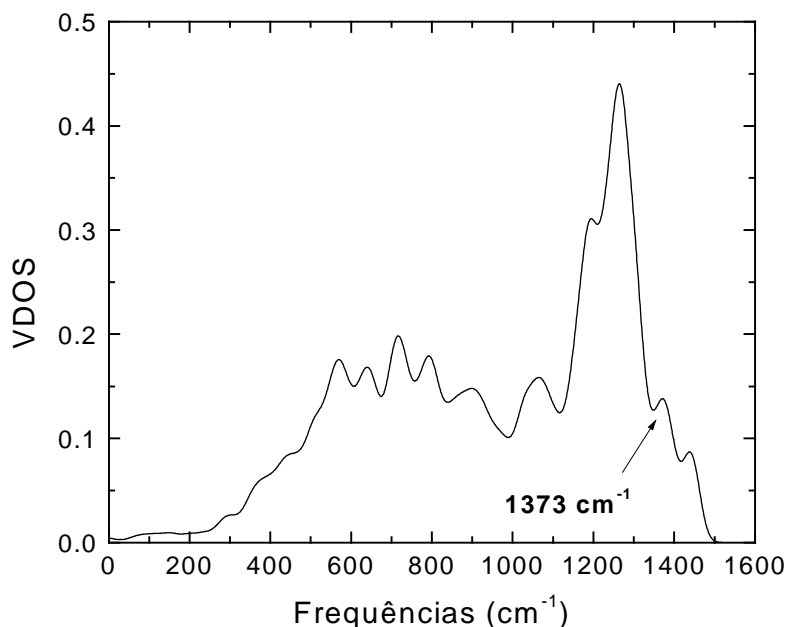


FIGURA 8.15 – Densidade de estados vibracionais da falha de empilhamento “instável” do Carbono. Em destaque, o pico de frequência que é característica das plaquetas (Pico B’).

Muitos dos modelos já propostos satisfazem as propriedades geométricas e vibracionais, mas falham ao descreverem as propriedades eletrônicas observadas experimentalmente nas plaquetas, devendo incluir defeitos como vacâncias e/ou impurezas para satisfazer essas exigências. Vamos pois investigar as propriedades eletrônicas desse novo modelo.

Na FIG. 8.16, apresentamos a densidade de estados eletrônicos do novo modelo. Note que o modelo introduz estados profundos no gap do diamante, tal como observado experimentalmente. Em particular, na região do gap observamos estados localizados em -0.10 eV , 1.16 eV e 2.20 eV . Esses estados são atribuídos aos estados eletrônicos dos

átomos que se localizam na camada da interface. Portanto, o modelo não necessita de outros mecanismos como vacâncias e impurezas de nitrogênio para explicar as propriedades eletrônicas características das plaquetas.

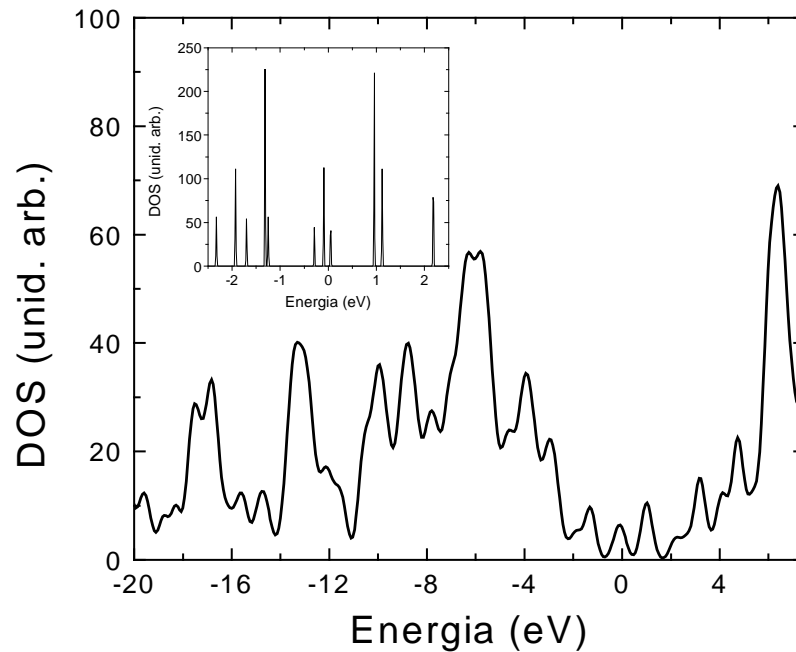


FIGURA 8.16 – Densidade de estados eletrônicos da falha de empilhamento “instável” do Carbono. Em destaque, detalhe da região do gap, mostrando estados eletrônicos profundos nesta região.

Tendo discutido as propriedades físicas obtidas com o novo modelo, verificamos que esse modelo satisfaz a todos os pré-requisitos experimentais:

- a) Relaxação em $0.38a_0$;
- b) Assimetria entre as direções $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ e $\langle 011 \rangle$;
- c) Apresenta o pico B' (1373 cm^{-1}); e
- d) Apresenta defeitos profundos no gap.

Um outro ponto importante diz respeito à geração desses defeitos sob as condições do manto terrestre. O entendimento do processo de agregação de interstícios ainda não é completamente entendido. Como vimos, o novo modelo é obtido através do processo de cisalhamento. Esse é um processo natural que pode ocorrer no regime de pressões do manto terrestre (origem das amostras de diamantes com plaquetas). Esse modelo tem energias de formação comparáveis à do modelo padrão de agregação de interstícios e muito da sua Física pode ser entendida como um processo de grafitização que ocorre na falha de empilhamento instável do diamante, tornando essa falha um defeito planar estável.



9. Conclusões e perspectivas

9.1 Conclusões

Apresentamos, no início desta Tese, que o nosso objetivo foi explorar os conceitos de ordem e desordem em materiais sob a ótica de simulações computacionais. A hipótese que motivou o trabalho é que os métodos computacionais poderiam atuar no entendimento dos processos de O & D em diversas dimensões, investigando e descrevendo sistemas topologicamente desordenados, cujo tratamento teórico unificado ainda não existe.

Vamos agora, colocar em perspectiva os principais resultados obtidos neste trabalho e tentar situá-los sob um ponto de vista geral. Aqui, a reflexão sobre eles será levada a efeito dentro dos seguintes tópicos:

- 1) dimensões;
- 2) métodos computacionais (modelagem e descrição das propriedades físicas); e
- 3) ordem e desordem em materiais.

9.1.1 Dimensões

O primeiro tópico a ser abordado é quanto às dimensões envolvidas no nosso estudo. A seguir, procuraremos mostrar que o trabalho, de fato, tratou das dimensões e escalas propostas. Tanto sobre o objeto, quanto do instrumento de estudo. Devemos lembrar que investigamos a ordem e desordem do ponto de vista estrutural nos materiais, em escala microscópica.

É dentro dessa perspectiva, que começaremos com as dimensões de ordem e desordem. Discutimos no Capítulo 1 que, para compreendermos o conceito de ordem, é necessário ter um paradigma de ordem perfeita. No nosso caso, escolheram-se o Silício e o Carbono na estrutura do diamante. O estudo desses sistemas (Capítulo 3 e início do Capítulo 6) apesar de já ter sido descrito e compreendido na literatura, nos ajudou a apresentar os conceitos e metodologias necessários para avançarmos nas graduações de

ordem & desordem estrutural nos materiais. A partir desse conceito de ordem absoluta, caminhamos por três direções possíveis:

- i) elementos de ordem na desordem;
- ii) supra-ordem; e
- iii) elementos de desordem na ordem.

A discussão dos elementos de ordem na desordem fez-se mediante o estudo dos sistemas desordenados (amorfo e líquidos) no Capítulo 4. Desse modo, mostramos a partir da análise estrutural desses sistemas à ausência de ordem de longo alcance, mas também a presença de ordem de curto alcance.

Em uma segunda direção, apresentamos o conceito de supra-ordem, explorando sistemas ordenados mais complexos que nosso paradigma. Isso através de um estudo extensivo das propriedades físicas dos clatratos no Capítulo 5.

Finalmente, nos Capítulos 6 a 8, caminhamos no sentido de estudar os elementos de desordem na ordem. Nesse caso, de modo sistemático, mediante a exploração da dimensionalidade dos defeitos na estrutura cristalina: desde defeitos pontuais com o estudo das vacâncias no Capítulo 6, à investigação de defeitos lineares com as discordâncias no Capítulo 7 e, finalmente, à aplicação nos defeitos planares, com a abordagem do processo de cisalhamento no Capítulo 8.

Ainda no processo de elementos de desordem na ordem, entendemos ser interessante explorarmos defeitos tridimensionais como, por exemplo, os contornos de grão. No entanto, imaginamos o amorfo como um defeito 3-D e assim retomamos o início do processo. Em consequência, é possível afirmar que exploramos as escalas no sentido da ordem & desordem.

Um segundo tópico envolvido no trabalho é sobre a metodologia empregada. No Capítulo 2, discorremos sobre dois diferentes métodos na abordagem computacional: o cálculo *ab initio* e a utilização de potenciais empíricos. Essas são filosofias diferentes de descrição das interações atômicas (Capítulo 2), mas ambas úteis de acordo com a necessidade e disponibilidade computacionais.

Como se pode verificar ao longo do trabalho, os cálculos utilizando potenciais empíricos foram realizados dentro da metodologia Monte Carlo, portanto de modo estocástico. Aplicamos essa metodologia para a geração dos sistemas desordenados (Capítulo 4), ao estudo das transições vítrea e líquido-amorfo (também no Capítulo 4), à

determinação das propriedades físicas dos clatratos (Capítulo 5) e a determinação das energias livres com a temperatura de discordâncias (Capítulo 7).

Muito dos resultados desses estudos pôde ser comparado diretamente com resultados experimentais, demonstrando a versatilidade e a praticidade de utilizarmos potenciais empíricos em simulações computacionais. Desde que os sistemas possam ser descritos corretamente pelos potenciais.

Para o Si, verificamos que o potencial EDIP nos traz uma boa descrição das fases cristalina, amorfa e líquida. Com esse potencial, realizamos um importante estudo na determinação da natureza da transição líquido-amorfo no Si, mostrando que ele, de fato, sofre uma transição vítrea, e não uma transição de primeira ordem como se imaginava.

Entretanto, o potencial EDIP não descreve corretamente (em comparação com os estudos *ab initio*), a relaxação estrutural de vacâncias no c-Si (ver Capítulo 6) e a relação energética entre as estruturas SP e DP da discordância parcial de 90° (ver Capítulo 7). Nesse caso, o EDIP resulta que a SP é menor em energia que a DP). O outro potencial utilizado, Tersoff, apresenta problemas em descrever a termodinâmica do Si líquido (Capítulo 4), mas descreve corretamente diversas outras facetas do Si, Ge e C (Capítulos 5, 6 e 7).

Podemos apreciar o emprego dos métodos *ab initio* em dois capítulos: no estudo das vacâncias (Capítulo 6) e no estudo dos defeitos planares (Capítulo 8). Em particular para esses tópicos, necessária se fez uma abordagem de primeiros princípios que apesar de computacionalmente ser mais cara, apresenta uma acurácia maior. Isso, porque nesses processos, a correta descrição eletrônica é essencial, e cálculos via potenciais empíricos poderiam não descrever corretamente tais sistemas.

Desse modo, no sentido metodológico, abordamos dois extremos: o cálculo de primeiros princípios, de modo acurado, mas limitado a poucas centenas de átomos e um outro estocástico, com a utilização de potenciais empíricos através do método de Monte Carlo. Mas, que graças a bons potenciais, consegue capturar as propriedades físicas dos sistemas estudados.

9.1.2 Métodos Computacionais (modelagem e descrição das propriedades físicas)

Um segundo tópico a ser considerado, diz respeito à utilização dos métodos computacionais na descrição dos materiais. Comentou-se no início da Tese que, em defesa da mesma, abordaríamos problemas universais e particulares da Física da Matéria Condensada. Devemos aqui resumir as contribuições originais de nosso trabalho, e assim sustentar a defesa em torno de uma visão computacional no estudo dos processos de ordem e desordem nos materiais.

Em um primeiro instante, discutimos sobre os elementos de ordem na desordem. Existe um grande interesse no estudo das propriedades microscópicas de semicondutores amorfos. Uma primeira dificuldade no estudo computacional desses materiais é a geração da estrutura desordenada. Para tanto, apresentamos diversas técnicas computacionais disponíveis (WWW, Dinâmica Molecular e Monte Carlo). Contudo, muitas das estruturas obtidas por essas técnicas têm um número excessivo de átomos supercoordenados.

No Capítulo 4, apresentamos os resultados das estruturas amorfas obtidas a partir do resfriamento simulado utilizando o potencial EDIP. Foi realizado um estudo sistemático dos efeitos de tamanho (64, 216 e 1000 átomos), pressão (0, -5, -10 Kbar) e taxas de resfriamento (3.0×10^{-2} , 1.5×10^{-2} , 3.0×10^{-3} e 3.0×10^{-4} K/passos Monte Carlo). Obtivemos uma melhor concordância com os resultados experimentais e cálculos *ab initio* do que quando utilizamos o potencial Tersoff sob as mesmas condições.

Da mesma forma, no Capítulo 4, apresentamos uma investigação mais aprofundada das propriedades termodinâmicas do Si através do método do *Reversible Scaling*, no esquema Monte Carlo e o modelo EDIP. Essa metodologia mostrou-se eficiente e acurada na determinação das energias livres e entropias do Si em suas diversas fases (cristalina, amorfa e líquida), estando em excelente concordância com o experimento. Isso permitiu realizar um estudo mais completo do diagrama de fases do Si.

No modelo do EDIP, observamos que a transição cristal - líquido é de primeira ordem e ocorre na temperatura de fusão de 1582 K. Não observamos coexistência de fases entre o amorfo e o líquido do Si, mas conseguimos estimar a temperatura de fusão do amorfo em 1443 K, caso o líquido não sofresse uma transição vítrea.

Realizamos um extenso estudo da natureza da transição líquido - amorfo no Si. Observou-se, mediante a determinação da energia livre e entropia do Si líquido, que a transição é contínua e ocorre uma transição vítrea em 1150 K. Determinamos, pela primeira vez, a temperatura de Kauzmann do Si em $T_K=955$ K e a fragilidade termodinâmica em 0.64, indicando um caráter termodinâmico frágil do l-Si. Também foi possível determinar a entropia configuracional da estrutura amorfa em $0.96 k_B/\text{átomo}$. Isso, em ótima concordância com outros resultados teóricos. Desse modo, criou-se uma metodologia integrada que pode ser bastante útil no estudo de transições vítreas e/ou transições de fase líquido - amorfo em diversos sistemas físicos.

A respeito do Capítulo 5, tratamos de sistemas clatratos, que foram recentemente sintetizados (Clatrato Tipo II) ou ainda não existem (Clatrato Tipo I). Nossas simulações com o Método Monte Carlo, estimando as propriedades estruturais e termodinâmicas desses sistemas à 0K, estão em boa concordância com os resultados *ab initio* e os obtidos via Dinâmica Molecular utilizando o potencial de Tersoff. Em particular, para todos os sistemas estudados (Si, Ge e C), o clatrato tipo II é menos denso e é energeticamente mais favorável que o do tipo I.

Os cálculos visando o estudo da energia por sítio e a energia de formação das vacâncias indicam que as diferenças entre os sítios não-equivalentes nas estruturas dos clatratos desempenham uma contribuição importante, para ambos os potenciais e em todos os sistemas. O mesmo resultado qualitativo foi observado: sítios $24k$ ($96g$) do clatrato tipo II (I) são energeticamente menos estáveis que os demais sítios.

A energia de formação de uma única vacância nos clatratos é similar à correspondente na estrutura do diamante e o mesmo comportamento qualitativo foi observado entre Si, Ge e C (Capítulo 6). A exceção foi para a energia de formação da vacância no sítio $6c$ do Ge_{34} , que tem energia menor do que os demais sítios. Esse resultado pode ser uma explicação dos resultados experimentais obtidos por Hermann et al. [187]

As energias livres e entropias vibracionais dos clatratos foram obtidas pelo RS-MC utilizando os potenciais EDIP e Tersoff. Nós demonstramos, comparando nossos resultados com os obtidos pela aproximação harmônica, que os efeitos de anarmonicidade nesses sistemas são importantes e devem ser incluídos para uma melhor estimativa da energia livre. Nossos resultados, utilizando o Tersoff e EDIP, estão em concordância qualitativa. Sendo, o Si_{34} , energeticamente mais favorável que o Si_{46} e as entropias

vibacionais desses sistemas similares às obtidas para o Si cristalino. Esse mesmo comportamento foi obtido para o Ge e C.

A temperatura de fusão dos clatratos de Si utilizando o potencial EDIP foi estimada em 1482 K para o Si₄₆ e em 1522 K para o Si₃₄, sendo mais baixas que o do Si cristalino (1582 K – EDIP) e maiores que a do Si amorfo (cerca de 1447 K). Isso nos levou à sugestão de duas alternativas de síntese dos clatratos: epitaxia de fase sólida, pelo fato de a energia livre dos clatratos ser menor que a do sistema amorfo e epitaxia de fase líquida, uma vez que os pontos de fusão desses sistemas são menores que o do cristal.

Finalmente, as propriedades estruturais e a evolução topológica foram analisadas em função da temperatura. Esse estudo revelou que a diferença entre os sítios nas estruturas dos clatratos e os efeitos anarmônicos desempenham um papel importante nas características das funções distribuição de pares e angular. As simulações sugerem que as estruturas dos clatratos tipos I e II para o Si, Ge e C são estáveis com a temperatura. Sendo que antes de ocorrer à fusão mecânica, uma pequena fração de átomos tricoordenados aparece. Após isso, a coordenação atômica aumenta (diminui) em função da temperatura para o Si e Ge (C) .

No Capítulo 6, de original, realizamos o primeiro estudo *ab initio* de vacâncias no Silício amorfo. Foi uma investigação que demandou extensivo uso de tempo de computação, principalmente pela liberdade de sítios possíveis para criar a vacância e pela necessidade de usar células computacionais grandes, evitando efeitos espúrios de interações da vacância com suas imagens devido às condições periódicas de contorno.

Esse estudo mostrou-se bastante rico, onde observamos que os átomos vizinhos ao sítio da vacâncias para todos os sítios estudados relaxam, indo em direção à vacância (relaxamento para dentro), em discordância com os resultados obtidos via *Tight-Binding*. As energias de formação são próximas a do cristal, mas com o relaxamento podem tornar-se, inclusive, negativas.

Foi possível distinguir três efeitos gerais com a relaxação atômica, um primeiro no sentido de aniquilar a vacância, onde os átomos vizinhos a ela retornam a ter quatro primeiros vizinhos. Um segundo efeito é um par de átomos se religarem e o outro par manterem ligações pendentes. Finalmente, observamos um caso onde os átomos vizinhos a vacâncias permaneciam tricoordenados.

Mostramos que apenas uma análise geométrica no estudo de defeitos pontuais em amorfos é incompleta e pode levar a interpretações erradas. Necessário se faz, realizar um estudo das propriedades eletrônicas para se entender os efeitos desses defeitos no amorfo.

Em particular, notamos que os defeitos profundos no gap, que aparecem com a criação das vacâncias, desaparecem com o relaxamento atômico. Outra conclusão importante é que a relaxação é apenas local, ou seja, apenas envolve movimentações entre os primeiros e segundos vizinhos das vacâncias.

No caso dos defeitos lineares no Capítulo 7, nós estudamos a diferença de energia livre e a entropia vibracional entre duas possíveis reconstruções das discordâncias parciais de 90° : *Single Period* (SP) e *Double Period* (DP). Utilizando o RS-MC com os potenciais EDIP e Tersoff foi possível incluir completamente os efeitos anarmônicos. Nossos resultados sugerem que a diferença entre as energias livres e a contribuição da entropia vibracional para essa diferença aumenta com o aumento da temperatura tanto para o Si quanto para o Ge, independente do potencial utilizado.

Tais resultados estão em divergência com os cálculos de energia livre obtidos por Valladares et al., onde apenas a aproximação harmônica é levada em conta. Nossos resultados indicam que a reconstrução DP, que é a menor em energia em $T=0K$, torna-se ainda mais estável em relação à reconstrução SP no regime de altas temperaturas. Além do mais, os resultados sugerem que os efeitos de anarmonicidade desempenham um papel importante na descrição do comportamento térmico de defeitos extensos em semicondutores.

Por fim, no Capítulo 8, apresentamos um estudo dos defeitos planares através do cisalhamento no Si e C na estrutura do diamante. Esse estudo foi inteiramente ab initio, e nos revelou alguns aspectos bastante interessantes entre o Si e o C. Um estudo similar já havia sido realizado para o Si, sendo que os defeitos planares seriam falhas de empilhamento instáveis nos planos $\{111\}$ e $\{100\}$. No entanto, dada à natureza do C de poder realizar ligações do tipo sp^2 , essas configurações que são instáveis no Si, mostraram-se metaestáveis no caso $\{111\}$ e estáveis no caso $\{100\}$.

Para o defeito planar na $\{111\}$, observamos um mínimo local raso, de modo que a barreira de energia para o sistema sair dessa configuração era relativamente baixo, ou seja, o sistema facilmente sairia de tal configuração. No caso da $\{100\}$, notamos um defeito bastante estável, caracterizado por uma espécie de grafitização entre as duas metades infinitas do diamante.

Esse defeito planar na $\{100\}$ pode ser considerado um candidato ao modelo estrutural das plaquetas em diamante. Tal problema, que está em aberto há mais de 50 anos, pode finalmente ter sido solucionado aqui. Realizamos diversos testes com esse modelo e ele satisfaz todos os pré-requisitos necessários à plaqueta de diamante.

Em resumo, o modelo apresenta as seguintes características intrínsecas em plena concordância com os experimentos: têm uma assimetria entre as direções $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ e $\langle 011 \rangle$, apresenta o correto deslocamento de $0.38 a_0$; em termos das propriedades vibracionais observa-se o pico B', sinal característico das plaquetas e finalmente o modelo dá origem a estados profundos no *gap*. Estes, presentes nas plaquetas e que prejudicam as propriedades óticas do diamante. Também interessante, é que o modelo pode explicar a origem e o processo de formação desses defeitos extensos no diamante. Falta-nos, entretanto, investigar o papel do N, se é que existe algum.

Diversos pontos das investigações aqui apresentados, como o estudo da transição vítrea do Si descrito no Capítulo 4, o estudo das discordâncias no Capítulo 6 e clatratos no Capítulo 5, demonstram a eficiência e versatilidade do método RS-MC em conjunto com potenciais interatômicos Tersoff e EDIP em descrever as propriedades termodinâmicas do Si e Ge. Além de permitirem uma descrição das propriedades estruturais e da evolução topológica em função da temperatura desses sistemas.

Também gostaria de ressaltar o intenso trabalho de desenvolvimento de códigos computacionais para a Tese. Conseguimos implementar tendo como base o código SICOV, o potencial EDIP para descrever as interações do Si e principalmente as metodologias do *Adiabatic Switching* e *Reversible Scaling* para a determinação da energia livre. Em complemento, à análise estrutural dos sistemas, foi incluído o estudo da estatística de anéis.

Em relação aos cálculos *ab initio*, em particular no código SIESTA, implementamos duas novas dinâmicas moleculares ao código: Cadeia Massiva de Nosé-Hoover (CMNH) para simulações a NVT constantes, e a CMNH com Andersen para simulações a NPT constantes. Ainda mais interessantes, foram as implementações do *Adiabatic Switching* e *Reversible Scaling* no enfoque da Dinâmica Molecular *Ab Initio*. Em complemento, diversas rotinas para análises estruturais e vibracionais também foram incorporadas ao código. Vista a crescente comunidade de usuários do SIESTA, essas implementações contribuem para uma maior versatilidade e praticidade do código.

9.1.3 Ordem & desordem

Finalmente uma última reflexão, agora em um sentido tanto filosófico quanto científico, é o que o trabalho traz, de modo a ajudar a compreensão da ordem e desordem na Natureza, em particular nos materiais.

Para discutirmos sobre esse ponto, vamos retornar por um breve instante à Introdução da Tese. Naquele momento, comentamos que o estudo da ordem e desordem nos materiais é análogo ao da relação entalpia e entropia nos sistemas, ou seja, a investigação da energia livre. Conseqüentemente, os materiais estão em constante conflito entre dois estados: o da tendência de ordem (entalpia) e/ou desordem (entropia) de acordo com as condições físicas que estão submetidos.

Visto sob esse ângulo, a Tese traz contribuições consideráveis com o desenvolvimento e implementações que tornam o cálculo computacional da energia livre mais eficiente e acurado. Foi possível explorar a termodinâmica de sistemas bem diversos e complexos, como o Si líquido e amorfo, os clatratos e os defeitos extensos. Além da possibilidade de estudarmos eficientemente transições de fases nos materiais.

Outro ponto a discorrer, é que o tratamento da Ciência dos Materiais Computacional, tal como descrito aqui, é um tratamento unificado, ou seja, uma mesma metodologia pode e poderá ser aplicada a vários sistemas e em diferentes dimensões de O&D. Apesar de tomarmos o Si e o C como base em nossos estudos, poderíamos aplicar essa metodologia a quaisquer outros materiais. Desde que, ou tenhamos um potencial empírico que os descreva, e caso não o tenha, utilizarmos os cálculos *ab initio*. Aqui então, restrito ao poder computacional disponível.

Assim, a Tese mostrou de maneira sistemática a possibilidade de investigarmos em conjunto: as propriedades termodinâmicas, estruturais, vibracionais e até mesmo eletrônicas dos materiais. Fomos capazes de modelar sistemas, descrevê-los, estudar novos materiais e propor novos modelos. Ou seja, realizar de fato uma investigação via Ciência dos Materiais Computacional, e principalmente permitindo uma comparação direta com os experimentos, para diversos aspectos da O&D estrutural observados na Natureza.

9.2 Perspectivas

Devido à diversidade de fenômenos físicos e técnicas explorados neste trabalho, podemos vislumbrar alguns tópicos a serem tratados futuramente. Como veremos abaixo, algumas questões muito interessantes e de relativa importância acabaram não sendo integralmente abordadas. Desta maneira, gostaria de mencionar alguns tópicos que julgo interessantes. Note que, esta é uma visão bem particular, não necessariamente refletindo os interesses e opiniões do orientador e demais colaboradores.

9.2.1 Metodologia

No caso da metodologia, queremos enfatizar a *Termodinâmica ab initio*. Por muito tempo, realizaram-se cálculos de primeiros princípios a partir da entalpia, deixando a energia livre em um plano secundário, devido às suas óbvias dificuldades computacionais.

A técnica do *Reversible Scaling* em conjunto com o SIESTA mostrou-se bastante eficiente em uma abordagem via primeiros princípios. Sendo que sua utilização para outros sistemas e até mesmo para sistemas mais complexos leva a uma nova linha no enfoque *ab initio* baseada na determinação da energia livre. Em particular, estamos realizando estudos com silicatos e água. (em andamento).

Na mesma idéia da determinação da energia livre com a temperatura, uma segunda aplicação também bastante interessante seria a aplicação do RS a partir de outros parâmetros termodinâmicos. Por exemplo, a Pressão. Isso teria consequências diretas em Física de altas pressões e em particular na Geofísica, permitindo um melhor entendimento dos materiais em condições extremas (altas pressões e temperaturas).

Diretamente relacionada, uma implementação tal como a Integração Clausius-Clayperon é também bastante desejada. Podendo melhorar a eficiência na determinação *ab initio* do diagrama de fases. Isso é muito interessante, dada à dificuldade de obter bons potenciais empíricos para todos os sistemas e em diversas condições; além da melhoria da eficiência do cálculo do ponto de vista *ab initio*.

Finalmente, mais dois tópicos: o desenvolvimento de novos sistemas de referência, para diminuir os efeitos de dissipação durante o processo do *Adiabatic Switching* (AS) e a utilização *ab initio* do AS na determinação de entropias de formação em defeitos (pontuais, lineares e planares) com a temperatura.

9.2.2 Elementos de ordem na desordem

Uma grande lição aprendida durante o doutoramento foi em relação ao estudos dos sistemas desordenados, em particular os amorfos. Os sistemas amorfos são grandes laboratórios, pois, devido à complexidade, muitos fenômenos não foram ainda completamente explorados e entendidos. Gostaríamos então, de refletir sobre alguns pontos em nosso entender, interessantes:

- *Voids*, experimentalmente vê-se que as amostras contêm uma baixa coordenação atômica. Acredita-se que isso é devido à presença de *voids* na estrutura atômica do a-Si. Seria bem oportuno realizar um estudo microscópico mais aprofundado sobre os efeitos de *voids* na estrutura atômica do a-Si. Em particular, seus efeitos nas propriedades eletrônicas e termodinâmicas (por exemplo, se são móveis com a temperatura, dinâmica, efeito de tamanho, interação com o H).
- Efeitos em altas pressões, apenas recentemente começaram a aparecer alguns resultados dos efeitos de altas pressões sobre o a-Si. No caso particular do Si, observa-se experimentalmente o aparecimento de uma fase de baixa e alta densidades (Transição amorfo - amorfo). Como observado para o gelo amorfo. Imaginamos que fenômenos instigantes possam surgir de um estudo mais cuidadoso do a-Si em condições extremas.
- Impurezas, esse foi o interesse inicial do projeto. O estudo de impurezas em a-Si é de grande interesse, em particular dada à dificuldade de dopagem em tais sistemas.
- Natureza das transições líquido-amorfo, como vimos o RS em parceria com o Monte Carlo foi capaz de simular e apreender a física por detrás da transição líquido-amorfo. Uma estimulante extensão para esse estudo é repeti-lo para Sílica e água. Devido a tetraedricidade desses sistemas, acreditamos que uma visão mais universal do fenômeno possa ser apreendida.
- Transição vítrea, um estudo sistemático do ponto de vista termodinâmica utilizando o RS seria bem interessante. A aplicação dessa metodologia em sistemas simples (vidros de Lennard Jones) a, por exemplo, líquidos metálicos, poderia nos fornecer elementos para um entendimento mais completo e geral dessa transição.

9.2.3 Supra-ordem

Dado o fato que os clatratos possuem “gap” largo, eles são sistemas ideais para uma exploração de primeiros princípios via ordem N. Muito pouco, ou praticamente nada tem sido realizado para se estudar esses sistemas em temperatura finita, quiçá via *ab initio*. Assim sendo, um estudo de primeiros princípios com temperatura finita, estudando-se a estabilidade desses sistemas com a temperatura e os efeitos sobre as propriedades eletrônicas seria bem pertinente.

O estudo de impurezas substitucionais e/ou inseridas nas cavidades dos clatratos poderia dar luz a novas propriedades e outras possíveis aplicações para esses sistemas. Outro ponto de interesse é a possível exploração das ligas de Clatratos, ou seja, clatratos do tipo Silício – Carbono, Silício – Germânio, como por exemplo átomos de Ge ou C nos diferentes sítios do clatrato de Si (e outras combinações), passando desde clatrato puro de Si ao puro de Ge e/ou C, percorrendo as diferentes concentrações possíveis (em andamento).

9.2.3 Elementos de desordem na ordem : defeitos pontuais

Em complemento ao estudo das vacâncias em a-Si, como já indicamos acima, um estudo de *voids* nesses sistemas poderia ser bem interessante. Uma extensão ao estudo das vacâncias em a-Si poderia ser uma aplicação para o ta-C (Carbono amorfo completamente tetraédrico). Dada a possibilidade do carbono realizar ligações tanto sp^3 quanto sp^2 , os efeitos das vacâncias no C poderiam ter uma natureza diferente daqueles observados para o Si.

Outro aspecto atraente seria o estudo *ab initio* das vacâncias em clatratos. Em particular para o Ge, conforme observamos mediante potenciais empíricos, foi observado um comportamento diferente daqueles obtidos para o Si e C. Esse fato comprovado experimentalmente.

9.2.4 Elementos de desordem na ordem : defeitos lineares

Uma questão em aberto no nosso estudo das discordâncias é quem são os responsáveis pela diferença da energia livre entre as estruturas SP e DP. Como a diferença da entalpia entre as duas estruturas não se altera significativamente com a temperatura, podemos inferir que a diferença se deva aos efeitos entrópicos.

Para isolarmos os efeitos entrópicos, tentou-se o cálculo dos modos vibracionais com a temperatura a partir da função de autocorrelação das velocidades com o potencial EDIP. Não obtivemos resultados conclusivos dessas simulações. Entretanto, uma investigação mais aprofundada poderia nos ajudar a elucidar tal questão. Outro aspecto desejável seria uma abordagem de primeiros princípios com temperatura finita. Por exemplo, utilizando a metodologia do RS com o SIESTA.

9.2.5 Elementos de desordem na ordem : defeitos planares

Em relação às plaquetas no diamante, existem alguns aspectos de grande interesse:

1. Interação das plaquetas com defeitos pontuais e lineares (em andamento);
2. O entendimento e estudo do papel do N nas plaquetas (em andamento);
3. A questão de como seria a borda desses defeitos extensos. Uma vez que, apenas defeitos infinitos foram estudados. A compreensão e modelagem das bordas poderiam inferir alguns detalhes para que possamos testar a “veracidade” do nosso modelo. Além de um melhor entendimento da formação desses defeitos.
4. Os efeitos de temperatura finita e/ou sob condições extremas. Por exemplo, as do manto superior, de onde saem as amostras naturais de diamante com plaquetas.

Sob os demais defeitos planares, em particular os da família $\{100\}$, realizamos testes com o Si, de modo a permitir o total relaxamento da estrutura. Como o Si não realiza ligações do tipo sp^2 , a configuração “metaestável” das plaquetas no C é instável no Si. Entretanto, esse relaxamento resulta em planos de discordâncias. Esse resultado denota ser bastante curioso e ainda está sob investigação.

9.3 Comentários finais

Espera-se que, com as idéias sugeridas na seção anterior, não se tenha transmitido ao leitor o sentimento de que pouco foi feito e muito há por fazer. Lamentavelmente, devido ao tempo finito de doutoramento, o processo pode ter sido “truncado” em algum ponto ou em vários pontos. Mas a sensação é verdadeira, há muito que se explorar no estudo da ordem & desordem nos materiais através de simulações computacionais. Ainda assim, acreditamos que conseguimos cumprir o objetivo proposto. Explorando, em vários graus, o nosso objeto e instrumento de estudo; modelando, caracterizando e explicando diversos processos relacionados à Ordem & Desordem nos materiais mediante a utilização de métodos computacionais.

Pensando em longo prazo, decerto tem-se consciência da limitação de alguns dos métodos aqui utilizados. Visto o avanço computacional, muitos tornar-se-ão obsoletos e vários resultados poderão ser obtidos de modo mais rápido e eficiente. O importante aqui é a idéia de que o enfoque computacional permite explorar sistemas muito complexos e apreender muito da Física por detrás de alguns fenômenos que, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, podem ser deveras complicados.

Por fim, acredito que chegaremos a um ponto que uma Engenharia de Materiais Computacional possa de fato existir. Prevendo ou criando novos materiais com características físicas desejadas antes mesmo de esses materiais existirem na Natureza. Podendo-se imbuir os diversos graus de complexidade nos modelos, levando a uma melhor compreensão dos fenômenos naturais. Mas isso jamais substituirá o papel da Física Experimental ou mesmo Teórica. Sendo que a Física Computacional aparece no sentido de abrir novas percepções na caracterização e entendimento das propriedades e processos relacionados à ordem e desordem nos materiais. E desse modo, melhor compreendê-los e utilizá-los.



Apêndice

&

Referências

A.1 Sistemas de referência para cálculo da energia livre

Neste apêndice, iremos resumidamente comentar sobre os sistemas de referência que utilizamos em nossos cálculos da determinação da energia livre.

Existem diversos sistemas candidatos a serem referência como, por exemplo, o cristal de Einstein e o gás ideal, cujas energias livres são conhecidas analiticamente. No caso de sistemas na fase sólida, o cristal de Einstein é o candidato natural, uma vez que o gás ideal eventualmente durante o processo quase-estático pode sofrer uma transição de fase. A energia livre do cristal de Einstein é dada por [7]:

$$F_{CE} = 3Nk_B T \ln \left(\frac{\hbar \omega_{Si}}{k_B T} \right) \quad (a.1)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , T a temperatura, N o número de osciladores e ω_{Si} o principal modo de vibração do Si (Ge ou C). Em nossos cálculos, essas frequências foram: para o Si ($\omega_{Si} = 28$ Trad/s), Ge ($\omega_{Ge} = 15$ Trad/s) e C ($\omega_C = 189$ Trad/s). Elas foram obtidas de acordo com resultados apresentados na literatura para a densidade de fônons desses sistemas [165].

O grande problema foi a escolha para um sistema de referência para o Si líquido, onde a temperatura de referência é em $T=3000$ K. O cristal de Einstein em altas temperaturas já não é uma boa referência e o gás ideal ainda pode sofrer uma transição de fase. Como alternativa, poderíamos usar a energia livre de sistemas do tipo Lennard-Jones ou fluidos da forma $1/r^n$ que já são largamente utilizados na literatura [240-245].

Em nosso caso utilizamos como referência para o Si na fase líquida o fluido inverso 12, que é essencialmente um potencial repulsivo, o que evita o problema da transição de fase e cuja energia livre é bem conhecida na literatura, servindo de referência em cálculos termodinâmicos de líquidos [90, 242-245].

O fluido inverso 12 tem um potencial dado por:

$$\varphi_0 = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \quad (a.2)$$

onde r é a distância entre 2 átomos, σ e ε são parâmetros do potencial escolhidos convenientemente. Na FIG. *a1*, mostramos o gráfico do potencial em função da distância interatômica.

Os dados da energia livre para o fluido inverso 12 encontrados na literatura são relativos ao excesso (F_{exc}) de energia livre em relação ao gás ideal ($F_{gás\ ideal}$) de mesma densidade e temperatura:

$$F_{r^{-12}} = F_{exc} + F_{gásideal} \quad (a.3)$$

A energia do gás ideal é conhecida analiticamente e dado por [7]:

$$F_{gás\ ideal} = -Nk_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V.e}{N} \right] \quad (a.4)$$

onde N é o número de partículas, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, m a massa das partículas, h a constante de Planck, V o volume do sistema e $e=2.7182$.

O excesso de energia livre foi obtido a partir de simulações Monte Carlo [243-245] e dada por:

$$F_{exc} = Nk_B T \left\{ B_2 z + \frac{B_3 z^2}{2} + \frac{B_4 z^3}{3} + \frac{B_5 z^4}{4} + \frac{B_6 z^5}{5} \right\} \quad (a.5)$$

onde z é um parâmetro de acoplamento e dado por [243-245]:

$$z = \frac{\rho \cdot \sigma^3}{\sqrt{2}} \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^{0.25} \quad (a.6)$$

sendo que $\rho=V/N$ é a densidade do sistema, e σ e ε são parâmetros do potencial do fluido inverso 12.

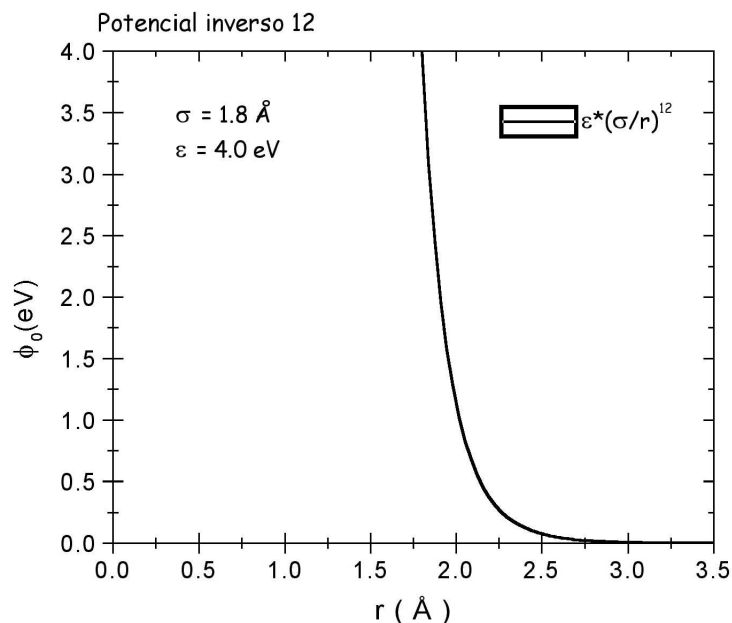


FIGURA a.1 – Potencial repulsivo inverso 12 para os parâmetros $\sigma = 1.8 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 4.0 \text{ eV}$.

Os termos B_i são coeficientes do virial calculados a partir de primeiros princípios e o termo final um ajuste da diferença entre os quatro termos da série e os resultados via Monte Carlo e cujos valores são [243-245]:

$$\begin{aligned} B_2 &= 3.6296 & B_3 &= 7.5816 \\ B_4 &= 9.9792 & B_5 &= 8.4520 \\ B_6 &= 4.4 \end{aligned} \quad (a.7)$$

A principal dificuldade foi a escolha dos parâmetros σ e ϵ do potencial, pois a idéia é tornar a função distribuição radial (FDR) do potencial mais próximo possível da FDR do Si líquido em 3000K [90].

Por tentativa e erro (imaginamos existir uma maneira mais direta de encontrar FDRs similares, mas que envolve cálculos mais complicados e demorados) encontramos que os valores de $\sigma = 1.8 \text{ \AA}$ e $\epsilon = 4.0 \text{ eV}$ tornam o primeiro pico da FDR entre os dois sistemas mais próximos possíveis (ver FIG. a.2) e os valores das energias na mesma ordem, de modo a evitar problemas numéricos. Note que a diferença entre os primeiros mínimos se deve a diferentes coordenções que o Si e o fluido inverso 12 apresentam em 3000 K.

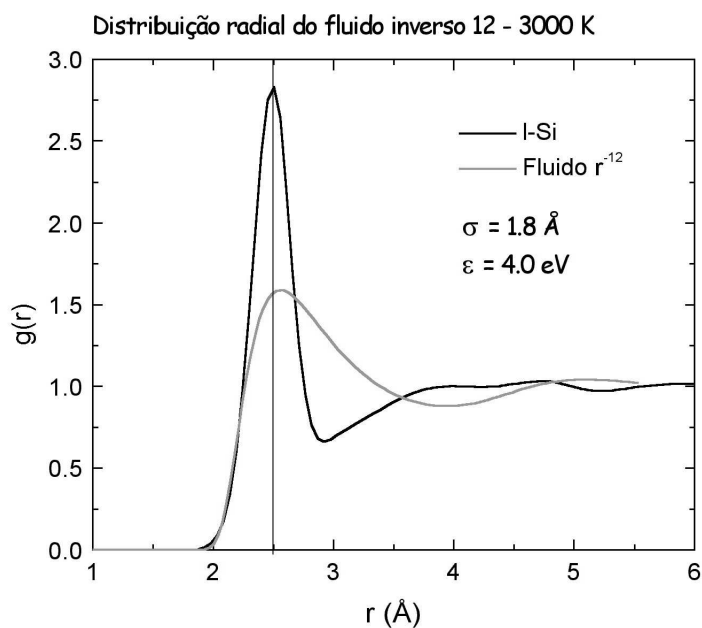


FIGURA a.2 – Função distribuição radial do fluido inverso 12 comparado com a do Si líquido em $T = 3000 \text{ K}$.



Conclusões & Perspectivas

O fim e o recomeço

*“sometimes the journey is its own reward
whatever your dream, keep walking”*

Propaganda do whiskey Johnnie Walker*

*Neste Capítulo, apresentaremos uma visão em perspectiva do trabalho.
Compondo as conclusões gerais, sugestões para trabalhos futuros e comentários finais.*

** Beba com moderação.*

10. Referências

- [1] Helen S. Lang, *The order of Nature in Aristotle's Physics*, Cambridge University Press, 1998.
- [2] Aristóteles, *Tópicos; Dos argumentos sofisticos*; seleção de textos de J. A. M. Pessanha; tradução de L. Vallandro e G. Bornheim da versão inglesa de W. A. Pickard, Coleção Os Pensadores, Abril Cultural, São Paulo, 1978.
- [3] G. R. Desiraju, *Nature* **423**, 485 (2003); e comentário de F. Seitz em *Nature* **423**, 917 (2003).
- [4] J. M. Ziman, *Models of Disorder*, Cambridge University Press, 1979.
- [5] A. I. Kitaigorodskiy, *Order and Disorder in the World of Atoms*, Springer-Verlag, 1967.
- [6] G. Careri, *Order and Disorder in Matter*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1984.
- [7] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, EDUSP, 1997.
- [8] A. Holden, *The nature of solids*, Dover editions, 1992 (re-edição do original de 1965).
- [9] H. M. Rosenberg, *The Solid State*, Oxford University Press, 3ª edição, 2000.
- [10] K. Ohno, K. Esfarjani e Y. Kawazoe, *Computational Materials Science – From Ab Initio to Monte Carlo Methods*, Springer Series in Solid-State Sciences v. 129, Springer-Verlag, 1999.
- [11] J. Bernholc, *Physics Today* **52**, 9, 30-35, Setembro de 1999.
- [12] S. Yip, *Nature Materials* **2**, 3, (2003).
- [13] R. T. Cygan e J. D. Kubicki (editores), *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* v. 42, *Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences*, Mineralogical Society of America, 2001.
- [14] <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>
- [15] M. J. Gillan, *Contemporary Physics* **38**, 2, 115 Mar./Apr. de 1997.
- [16] M.C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045, 1992.
- [17] R. O. Jones e O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).

-
- [18] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253, 1998.
- [19] T. A. Arias, *Notes on the ab initio theory of molecules and solids: Density functional theory (DFT)* (2000).
- [20] O. Madelung, *Introduction to solid-state theory*, Springer (1981).
- [21] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [22] R. M. Dreizler e J. da Providencia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, Nova Iorque, 1985)., R. G. Parr e W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, Nova Iorque (1989).
- [23] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [24] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [25] J. Callaway e N. H. March, *Solid State Physics* **38**, 135 (1984).
- [26] J. Perdew e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [27] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** 566 (1980).
- [28] S. Kurth, J. P. Perdew e P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889 (1999).; J. P. Perdew e A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5975 (1981).
- [29] D. C. Langreth e M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983); A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, e C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992); **48**, 4978(E) (1993).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [32] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [33] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. B* **48**, 1425 (1982).
- [34] O. F. Sankey e D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [35] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- [36] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745-2779 (2002)

-
- [37] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García and J. M. Soler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 809 (1999).
- [38] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera e E. Artacho, *Phys. Rev. B* **66**, 205101 (2002).
- [39] W. E. Pickett, *Computer Physics Reports* **9**, 115 (1989).
- [40] V. Heine, *Solid State Phys.* **24**, 1 (1970).
- [41] H. Balamane, T. Halicioglu e W.A. Tiller, *Phys. Rev. B* **46**, 2250 (1992).
- [42] M. Bazant, *Interatomic Forces in Covalent Solids*, PHD Thesis, Havard University, Cambridge, Julho de 1997.
- [43] M.P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulation of liquids*, Claredon Press, Oxford, 1987.
- [44] F. H. Stilinger e T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [45] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986).
- [46] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
- [47] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- [48] Fernando de Brito Mota, *Propriedades Eletrônicas e Estruturais do Nitreto de Silício na Fase Amorfa*, Tese de Doutorado, IF-USP, São Paulo, 1999.
- [49] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [50] M. Bazant e E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4370 (1996).
- [51] M. Bazant , E. Kaxiras e J.F. Justo, *Phys. Rev. B* **56**, 8542 (1997).
- [52] J.F. Justo, M. Bazant , E. Kaxiras, V.V. Bulatov e Sidney Yip, *Phys. Rev. B* **58**, 2539 (1998).
- [53] A. Carlsson, P.A. Fedders e C. W. Myles, *Phys. Rev. B* **41**, 1247 (1990).
- [54] D. Frenkel e B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From algorithms to Applications*, Academic Press (1996).
- [55] P.K. MacKeown e D. J. Newman, *Computacional techniques in Physics*, Adam Hilger, Bristol (1987).
- [56] Von Neumann e Ulam S, *Bull. Am. Math. Soc.* **51**, 660 (1945).
- [57] K. Binder, *Monte-Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press, 1995.

-
- [58] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller e E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [59] F. Ercolessi, *A molecular dynamics primer*, Spring College in Computacional Physics, ICTP, Trieste, Jun -1997.
- [60] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons, Inc., (1992).
- [61] F. Wooten e D. Weaire, *Solid State Physics* **40**, 1, 1987.
- [62] R. A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge University Press, 1991.
- [63] Richard Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley & Sons, 1983.
- [64] P.P. M. Venezuela, *Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Elementos do grupo V em Semicondutores amorfo*, Tese de Doutorado, IF-USP, São Paulo, 1996.
- [65] M. Fornari, N. Marzari, M. Peressi e A. Baldereschi, cond-mat/9911485, 30 Nov 1999.; P. L. Silvestrelli, N. Marzari, D. Vanderbilt e M. Parrinello, *Sol. State Comm.*, **107**,7, 1998 ; N. Marzari e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **56**, 12847 (1997).
- [66] D.S. Franzblau, *Phys. Rev. B* **44**, 4925 (1991).
- [67] C.S. Mariani e L.W. Hobbs, *J. of Non-Cryst. Solids* **124**, 242 (1990).
- [68] W.D. Luedtke e Uzi Landman, *Phys. Rev. B* **40**, 1164 (1989).
- [69] Filon, L.N.G., *Proc. R. Soc. Edinburgh* **A49**, 38, (1928).
- [70] D. Kleinhesselink e M. Wolfsberg, *Surface Science* **262**, 189 (1992).
- [71] A.A.Maradudin, E.W. Montroll, G. H. Weiss e I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximations*, 2. ed., Academic Press, New York (1971).
- [72] W. Windl, P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, P. Giannozzi e S. Baroni, *Phys. Rev. B* **48**, 3164 (1993).
- [73] W. A. Kamitakahara, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 6-8, 671-676 (1996).
- [74] M. Watanabe e W. P. Reinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3301 (1990).
- [75] D.Frenkel, *Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical System*, editado por G.Ciccotti e W. G.Hoover, North-Holland, Amsterdam, (1986).
- [76] L.W. Tsao, S.Y. Sheu e C. Y. Mou, *J. Chem. Phys.* **101**, 2302 (1994).
- [77] D. Morgan, J.D. Althoff e D. de Fontaine, *Journal of Phase Equilibria* **19**, 559 (1998).

- [78] R. LeSar, R. Najafabadi e D.J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 624 (1989).
- [79] M. de Koning, *Determinação de energias livres através do método de ligação adiabática*, Tese de Doutorado, IFGW - Unicamp, Campinas-SP (1997).
- [80] M. de Koning e A. Antonelli, *Phys. Rev. E* **53**, 465 (1996).
- [81] P. Hertz, *Ann. Phys.* **33**, 537 (1910).
- [82] M. de Koning e A. Antonelli, *Phys. Rev. B* **55**, 735 (1997).
- [83] R. Ravelo e M. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2482 (1997) .
- [84] C. R. Miranda, *Entropia Vibracional em ligas metálicas - Determinação de parâmetros termodinâmicos em ligas metálicas via Ligação Adiabática e Dinâmica Molecular*, Tese de Mestrado, IFGW - Unicamp, Campinas-SP (1999).
- [85] M. de Koning, A. Antonelli e S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3973(1999).
- [86] M. de Koning, W. Cai, A. Antonelli e S. Yip, *Computing in Science & Engineering*, **2**: (3) 88-96 Maio-Junho 2000.
- [87] K. Moriguchi, S. Munetoh, A. Shintani, e T. Motooka, *Phys. Rev. B* **64**, 5409 (2001).
- [88] G. J. Ackland, *J. Phys: Condens. Matter* **14**, 2975 (2002).
- [89] W. Reinhardt, M. A. Miller e L.M. Amon, *Acc. Chem. Res.* **34**, 607 (2001).
- [90] G. A. de Wijs, G. Kresse e M. J. Gillan, *Phys. Rev. B* **57**, 8223 (1998).
- [91] O. Sugino e R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1823 (1995).
- [92] D. Alfè, M. J. Gillan e G. D. Price, *Nature* **401**, 462 (1999); *Nature* **405**, 172 (2000).
- [93] Ultrahigh-Pressure Mineralogy, *Reviews in Mineralogy* **37**, R. J. Hemley (editor) (1998).
- [94] J. M. Rickman e R. LeSar, *Annu. Rev. Matter. Res.* **32**:193-217 (2002).
- [95] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984). W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).; S. Nosé, *Phys. Rev. E* **47**, 164 (1993).
- [96] G. Martyna, M. Klein e M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* **97**, 4, 2635 (1992).
- [97] M. Parrinello e A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980); *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- [98] H.C. Andersen, *J. Chem, Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [99] D. L. Straebler e C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).

-
- [100] Howard M. Branz, *Phys. Rev. B* **59**, 5513 (1999).
- [101] Blair Tuttle, C. van de Walle e James B. Adams, *Phys. Rev. B* **59**, 5493 (1999).
- [102] Fábio Enrique Fajardo Tolosa, *Dopagem tipo-p de filmes de germânio amorfo hidrogenado*, Tese de Doutorado, IFGW-Unicamp, Campinas-SP, 1994.
- [103] Ricardo Camponeli, Tese de Doutorado, IFGW-Unicamp, Campinas, 1999.
- [104] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
- [105] D.E. Polk, *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 365 (1971).
- [106] F. Wooten, K. Winer e D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1392 (1985).
- [107] J.M. Holender e G.J. Morgan, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 1947-1952 (1991).
- [108] J.M. Holender e G.J. Morgan, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 7241-7254 (1991).
- [109] P.N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).
- [110] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt Jr. e M. P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983).
- [111] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling e B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, 2º edição, Cambridge University Press (1992).
- [112] O. Gereben e L. Pusztai, *Phys. Rev. B*, **50**, 14136 (1994).; L. Pusztai e O. Gereben, *J. of Non-Cryst. Solids* **192-193**, 640 (1995).
- [113] R. L. McGreey e M. A. Howe, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **22**, 217 (1992).
- [114] I. Stich, R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **44**, 11092 (1991), *Phys. Rev. B* **44**, 4262 (1991) e *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2240 (1989).
- [115] R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 204 (1988).
- [116] J. Fortner e S. Lannin, *Phys. Rev. B* **39**, 5527 (1989).
- [117] S. Kugler, G. Molnar, G. Peto, E. Zsoldos, L. Rosta, A. e R. Bellissent, *Phys. Rev. B* **40**, 8030 (1989).
- [118] S. Roorda, W.C. Sinke, J.K. Poate, D.C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D.J. Eaglesham, F. Spaepen e P. Fuoss, *Phys. Rev. B* **44**, 3702 (1991).
- [119] B.R. Djordjevic, M.F. Thorpe e F. Wooten, *Phys. Rev. B*, **52**, 5685 (1995).
- [120] J. Q. Broughton e X. P. Li, *Phys. Rev. B* **35**, 9120 (1987).
- [121] *Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, edited by K.-H. Hellwege and O. Madelung, Numerical Data and Functional Relationship in Science and

- Technology, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17, subvolume a (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [122] I. Barin and O. Knacke, *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1973).
- [123] S. R. Phillpot, S. Yip, e D. Wolf, *Computer in Physics* **3** (6), 20 (1989).
- [124] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, (1985).
- [125] P. Keblinski, M. Z. Bazant, R.K. Dash, M.M. Treacy, *Phys. Rev. B* **66**, 064104 (2002).
- [126] F. Spaepen e D. Turnbull, *AIP Conf. Proc.* **50**, 73 (1979).
- [127] B. G. Bagley e H.S. Chen, *AIP Conf. Proc.* **50**, 97 (1979).
- [128] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate e D.C. Jacobson, *J. Appl. Phys.* **57**, 1795 (1985).
- [129] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate e D.C. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 698 (1983).
- [130] P. A. Stolk, F. W. Saris, A. J. M. Berstsen, W.F. van der Weg, L.T. Sealy, R.C. Barklie, G. Krötz e G. Müller, *J. Appl. Phys.* **75**, 7266 (1994).
- [131] V. Rosato e M. Celino, *J. Appl. Phys.* **86**, 6826 (1999).
- [132] V. Rosato e M. Celino, *Comp. Mat. Science* **17**, 374 (2000).
- [133] L. Bambilla, L. Colombo, V. Rosato e F. Cleri, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2337 (2000).
- [134] S. Torquato, *Nature* **405**, 521 (2000).
- [135] C.A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P.F. McMillan e S.W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000).
- [136] C. A. Angell, S. Borick e M. Grabow, *J. of Non-Crist. Solids* **205-207**, 463 (1996).
- [137] C. A. Angell, R.D. Bressel, M. Hemmati, E.J.Sare e J.C. Tucker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1559 (2000).
- [138] W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43**, 219 (1998).
- [139] P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids – Concepts and Principles*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey (1996).
- [140] S. Sastry, *Nature* **409**, 164 (2001).

-
- [141] K. Ito, C.T. Moynihan e C. A. Angell, *Nature* **398**, 492 (1999).
- [142] P.G. Debenedetti e F. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
- [143] C. A. Angell, *Science* **267**, 1925 (1995).
- [144] M.D. Ediger, C. A. Angell e S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
- [145] L-M. Martinez e C. A. Angell, *Nature* **410**, 663 (2001).
- [146] K. Kawagi, H. Horie, S. Yamanaka, e M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1427 (1995).
- [147] G. B. Adams, M. O'Keefe, A.A. Demkov, O. F. Sankey, e Y. M. Huang, *Phys. Rev. B* **49**, 8048 (1994).
- [148] S. Saito e A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **51**, 2628 (1995).
- [149] J. Zhao, A. Buldum, J. P. Lu, e C. Y. Fong, *Phys. Rev. B* **60**, 14177 (1999).
- [150] K. Moriguchi, S. Munetoh, e A. Shintani, *Phys. Rev. B* **62**, 7138 (2000).
- [151] J. Dong e O. F. Sankey, *J. Phys.:Condens. Matter* **11**, 6129 (1999).
- [152] A. San-Miguel, P. Kéghélian, X. Blase, P. Mélinon, A. Perez, J. P. Itié, A. Polian, E. Reny, C. Cros, e M. Pouchard, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5290 (1999).
- [153] C. A. Perottoni e J. A. H. da Jornada, *J. Phys.:Condens. Matter* **13**, 5981 (2000).
- [154] J. Gryko, P. F. McMillan, R. F. Marzke, G. K. Ramachandran, D. Patton, S. K. Deb, e O. Sankey. *Phys. Rev. B* **62**, R7707 (2000).
- [155] G. Benedek, E. Galvani, S. Sanguinetti, e S. Serra, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 339 (1995).
- [156] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack e S. B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 178 (1998).
- [157] J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard e C. Cros, *Science* **150**, 1713 (1965).
- [158] C. Cros, M. Pouchard, e P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **2**, 570 (1970).
- [159] M. O'Keefe, G. B. Adams, e O. F. Sankey, *Phil. Mag. Lett.* **78**, 21 (1998).
- [160] D. Kahn e J. P. Lu, *Phys. Rev. B* **56**, 13898 (1997).
- [161] M. Menon, E. Richter, e K. R. Subbaswamy, *Phys. Rev. B* **56**, 12290 (1997).
- [162] G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, S. K. Deb, M. Somayazulu, J. Gryko, J. Dong e O. F. Sankey, *J. Phys.:Condens. Matter* **12**, 4013 (2000).
- [163] J. Dong, O. F. Sankey, e G. Kern, *Phys. Rev. B* **60**, 950 (1999).

-
- [164] S. Munetoh, K. Moriguchi, K. Kamei, A. Shintani, e T. Motooka, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4879 (2001).
- [165] E. O. Kane, *Phys. Rev. B* **31**, 7865 (1985); G. Nilsson e G. Nelin, *Phys. Rev. B* **6**, 3777 (1972); K. Moriguchi e A. Shintani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 414 (1998).
- [166] L. J. Porter, S. Yip, M. Yamaguchi, H. Kaluraki, e M. Tang, *J. Appl. Phys.* **81**, 96 (1997).
- [167] P. J. Ungar, T. Halicioglu e W.A. Tiller, *Phys. Rev. B* **50**, 7344 (1994).
- [168] P. F. McMillan, *Nature Materials* **1**, 19, 2002.
- [169] C. P. Herrero e R. Ramírez, *Phys. Rev. B* **63**, 4103 (2001).
- [170] G. Galli, R. M. Martin, R. Car e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 989 (1989), *Phys. Rev. B* **42**, 7470 (1990).
- [171] W. Sekkal, S. A. Abderahmane, R. Terki, M. Certier, e H. Aourag, *Mater. Sci. Eng. B* **64**, 123 (1999).
- [172] A. Guinier, *A Estrutura da Matéria: Do Céu Azul ao Material Plástico*, EDUSP, (1996).
- [173] D. V. Ragone, *Thermodynamics of Materials*, Vol. II, John Wiley & Sons, Inc. (1995).
- [174] J. L. Moll, *Physics of semiconductors*, McGraw-Hill, (1964).
- [175] A. Antonelli, E. Kaxiras, e D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2088 (1998).
- [176] G. A. Baraff, E. O. Kane, e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **21**, 5662 (1980).
- [177] G. D. Watkins e J. R. Troxell, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 593 (1980).
- [178] A. Antonelli e J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **40**, 10643 (1989).
- [179] O. Sugino e A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **46**, 12335 (1992).
- [180] C. Z. Wang, C. T. Chan e K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 189 (1991).
- [181] H. Seong e L. Lewis, *Phys. Rev. B* **53**, 9791 (1996).
- [182] S. Ögüt, H. Kim, e J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **56**, R11353 (1997).
- [183] E. Kim, Y. H. Lee, C. Chen e T. Pang, *Phys. Rev. B* **59**, 2713 (1999).
- [184] R. Lutz e L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **47**, 9896 (1993).
- [185] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, e T. Diaz de la Rubia, *Phys. Rev. B* **55**, 14279 (1997).
- [186] S. J. Breuer e P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **51**, 6984 (1995).
- [187] R. F. W. Herrmann, K. Tanigaki, T. Kawaguchi, S. Kuroshima, e O. Zhou,

- Phys. Rev. B* **60**, 13245 (1999).
- [188] G.N. van den Hoven, Z.N. Liang, L. Niesen e J.S. Custer
Phys. Rev. Lett. **68**, 3714 (1992).
- [189] E. Kim e Y. H. Lee, *Phys. Rev. B* **51**, 5429 (1995).
- [190] J. P. Hirth e J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Wiley, New York, 1982).
- [191] P.B.Hirsch, *Mater. Sci. Tech.* **1**, 666 (1985).
- [192] M.S.Duesbery e G.Y.Richardson, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17**, 1 (1991).
- [193] H.Alexander e H.Teichler, in *Materials Science and Technology*, edited by R.W.Cahn, P.Hassen, e E.J.Kramer (VCH Weinheim, Cambridge, 1993), Vol.4, p.249.
- [194] F. Louchet e J Thinbault, *J. Inst. Phys. Conf. Ser.* (**104**) 47-48 1989, *Rev. Phys. Appl.* **22**: (4) 207-219 APR 1987.
- [195] R. W. Nunes e David Vanderbilt, *J.Phys. : Condens. Matter* **12**,10021 (2000).
- [196] J. Benetto, R. W. Nunes e David Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 245 (1997).
- [197] H.R.Kolar, J.C.H.Spence, e H.Alexander, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4031 (1996).
- [198] P.E. Batson, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4409 (1999).
- [199] M. S. Duesbery, B. Joos e D. J. Michel, *Phys. Rev. B* **43**, 5143 (1991).
- [200] J. R. K. Bigger, D. A. McInnes, A. P. Sutton, M. C. Payne, I. Stich, R. D. King-Smith, D. M. Bird, e L. J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2224 (1992).
- [201] X. Blase, Karin Lin, A. Canning, S. G. Louie e D. C. Chrzan, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5780 (2000).
- [202] Niklas Lehto e Sven Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5568 (1998).
- [203] R. W. Nunes, J. Benetto e David Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **58**, 12563 (1998).
- [204] A. Valladares, A. K. Petford-Long e A. P. Sutton, *Phil. Mag. Lett.* **79**, 9 (1999).
- [205] J. R. Rice, *J. Mech Phys. Solids* **40**, 239 (1992); J. R. Rice e G. E. Beltz, *J. Mech. Phys. Solids* **43**, 333 (1994); J. R. Rice, G. E. Beltz e Y. Sun, *Topics in Fracture and Fatigue*, edited by A. S. Argon (Springer, Berlin, 1992).
- [206] Y-M Juan e E. Kaxiras, *Phil. Mag. A* **74**, 1367 (1996).
- [207] M. de Koning, A. Antonelli, M. B. Bazant, E. Kaxiras, e J. F. Justo, *Phys. Rev. B* **58**, 12555 (1998).

-
- [208] J. Samuels e S. G. Roberts, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **421**, 1 (1989).
- [209] P. B. Hirsch, S. G. Roberts e J. Samuels, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **421**, 25 (1989).
- [210] J. P. Goss, B. J. Coomer, R. Jones, C. J. Fall, P. R. Briddon, S. Öberg, *Phys. Rev. B* **67**, 1165208 (2003).
- [211] J. Walker, *Nature* **265**, 210 (1977).
- [212] D. Cherns, K. Kaneko, A. Hovsepien, A. Lang, *Phil. Mag. A* **75**, 1553 (1997).
- [213] J. M. Baker, *Diamond and Related Materials* **7**, 1282 (1998).
- [214] T. Evans, *Contemp. Phys.* **17**, 45 (1976).
- [215] Prof. Iderval Lima Miranda (UEFS), comunicação pessoal.
- [216] U. V. Waghmare, E. Kaxiras, e M. S. Duesbery, *phys. stat. sol. (b)* **217**, 545 (2000).
- [217] E. Kaxiras e M. S. Duesvery, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3752 (1993).
- [218] K. Suzuki, M. Ichihara, S. Takeuchi, N. Ohtake, M. Yoshikawa, K. Hirabayashi e N. Kubihara, *Phil. Mag. A* **65**, 657 (1992).
- [219] S. Takeuchi e K. Suzuki, *phys. stat. sol. (a)* **171**, 99 (1999).
- [220] F. C. Frank, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **237**, 168 (1956).
- [221] C. V. Raman e P. Nilakantan, *Proc.-Indian Acad. Sci., Sect. A* **11**, 389 (1940).
(segundo citação de Goss et al. PRB 67 165208 (2003))
- [222] G. S. Woods, *Philos. Mag.* **34**, 993 (1976).
- [223] I. Kiflawi e A. R. Lang, *Nature* **267**, 36 (1977).
- [224] A. R. Lang, *Proc. Phys. Soc. London* **84**, 871 (1964).
- [225] J. C. Barry, L. A. Bursill e J. L. Hutchison, *Phil. Mag. A* **51**, 15 (1985).
- [226] P. Humble, J. K. KacKenzie, e A. Olsen, *Phil. Mag. A* **52**, 605 (1985).
- [227] N. Sumida e A. R. Lang, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **419**, 235 (1988).
- [228] G. S. Woods, *Philos. Mag. Lett.* **59**, 339 (1989).
- [229] G. S. Woods, I. Kiflawi, W. Luyten, e G. Van Tendeloo, *Philos. Mag. Lett.* **67**, 405 (1989).

-
- [230] G. S. Woods, *Proc. Phys. Soc. London* **407**, 219 (1986).
- [231] J. P. Goss, B. J. Coomer, R. Jones, T. D. Shaw, P. R. Briddon, M. Rayson e S. Öberg, *Phys. Rev. B* **63**, 195208 (2001).
- [232] J. C. Barry, *Philos. Mag. A* **64**, 111 (1991).
- [233] P. J. Fallon e L. M. Brown, *Philos. Mag. A* **72**, 21 (1995).
- [234] D. R. Wigth, P. J. Dean, E. C. Lightowlers e C. D. Mosby, *J. Lumines.* **4**, 169 (1971).
- [235] S. Desgreniers, K. Y. Vohra e A. L. Ruoff, *Solid State Commun.* **70**, 705 (1989).
- [236] W. Kaiser e W. L. Bond, *Phys. Rev.* **115**, 857 (1959).
- [237] E. V. Sobolev, V. I. Lisoivan e S. V. Lenskaya, *Doklady Akademii Nauk SSR* **175** 582 (1967) [em inglês : *Soviet. Phys. Dokl. Crystallogr.* **12** 665 (1968)].
- [238] T. Evans, *Diamond Res.* **6** (1973).
- [239] L. A. Bursill, J. C. Barry, e P. R. W. Hudson, *Philos. Mag.* **37**, 789 (1978).
- [240] K. Johnson, J. A. Zollweg e K. E. Gubbins, *Molecular Physics* **78**, 591 (1993).
- [241] D. Alfè, G. A. de Wijs, G. Kresse e M. J. Gillan, *Int. J. Quan. Chem.* **77**, 871 (2000).
- [242] D. B. Boercker e D. A. Young, *Phys. Rev. A* **40**, 6379 (1989).
- [243] D. A. Young e F. J. Rogers, *J. Chem. Phys.* **81**, 2789 (1984).
- [244] M. Ross, *J. Chem. Phys.* **71**, 1567 (1979).
- [245] F. J. Rogers e D. A. Young, *Physics Letters* **102A**, 303 (1984).